ENZYKLOPÄDIE DER
RECHTS- UND STAATSWISSENSCHAFT
ABTEILUNG STAATSWISSENSCHAFT
HERAUSGEBER ARTHUR SPIETHOFF
LI

ARTHUR BINZ

CHEMISCHE TECHNOLOGIE

VERLAG VON JULIUS SPRINGER · BERLIN 1925

ENZYKLOPÄDIE DER RECHTS- UND STAATSWISSENSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

E. KOHLRAUSCH · W. KASKEL · A. SPIETHOFF

ABTEILUNG STAATSWISSENSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

DR. ARTHUR SPIETHOFF
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT
BONN

LI

CHEMISCHE TECHNOLOGIE

VON

DR. ARTHUR BINZ
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER LANDWIRTSCHAFTLICHEN HOCHSCHULE
HONORARPROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT BERLIN



VERLAG VON JULIUS SPRINGER · BERLIN 1925

CHEMISCHE TECHNOLOGIE

VON

DR. ARTHUR BINZ
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER LANDWIRTSCHAFLICHEN HOCHSCHULE
HONORARPROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT BERLIN

MIT 11 ABBILDUNGEN



VERLAG VON JULIUS SPRINGER · BERLIN 1925

ISBN-13: 978-3-642-88862-5 e-ISBN-13: 978-3-642-90717-3
DOI: 10.1007/978-3-642-90717-3

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Das Lehrfach der Technologie begründete[1]) JOHANN BECKMANN, Professor an der Universität Göttingen, durch sein im Jahre 1777 erschienenes Buch „Anleitung zur Technologie oder zur Kenntnis der Handwerke, Fabriken und Manufacturen". Der Untertitel enthält eine kurze Begriffsbestimmung, welche in neueren Fassungen folgendermaßen lautet:

Nach H. OST[2]): „Technologie ist die Lehre von der Technik, d. h. die Lehre von den Arbeitsmethoden, nach welchen die von der Natur gelieferten Rohstoffe in den Fabriken zu Gebrauchsgegenständen, zu „Gütern", umgearbeitet werden".

Nach B. NEUMANN: „Technologie ist die Lehre der gewerblichen Verwandlung oder Veredlung natürlicher Rohstoffe des Mineralreichs, der Pflanzen- und Tierwelt unter Substanz- oder Formänderung in nützliche Gebrauchsstoffe"[3]).

Der Standpunkt des Nationalökonomen ergibt sich aus J. JASTROWS Definition[4]):

„Die chemische Technologie ist Gewerbelehre und beantwortet die Frage, was jedes einzelne Gewerbe an chemischen Vorgängen aufzuweisen hat".

In NEUMANNS Begriffsbestimmung wird der Unterschied zwischen Substanzänderung und Formänderung hervorgehoben. Da erstere den Inhalt der Chemie bildet, während die Formänderung Gegenstand der Physik ist, so folgt hieraus eine Zweiteilung in chemische Technologie und physikalische Technologie.

Das vorliegende Buch hat die chemische Technologie zum Gegenstand. Inhalt und Umfang dieses Faches ergeben sich aus Inhalt und Umfang derjenigen Teile der Chemie, welche gewerblich von Bedeutung sind.

Alle diese Teile der Chemie sollten in der chemischen Technologie einbegriffen sein. Indessen herrscht darüber nicht volle Übereinstimmung, wie die Titel der Lehrbücher von OST und NEUMANN (s. die Fußnoten 2 und 3) erkennen lassen. Es gibt eine weitere und eine engere Auffassung, insofern NEUMANN die Metallurgie und damit die Technologie der Metallgewinnung aus Erzen eigens neben der chemischen Technologie erwähnt, während in OSTS Buch die Metallurgie einen selbstverständlichen Teil innerhalb der chemischen Technologie bildet. Diese Zwiespältigkeit erklärt sich daraus, daß man einem Teil der chemisch-gewerblichen Tätigkeit unter der Bezeichnung Chemische Industrie eine Sonderstellung eingeräumt hat, weil manche chemische Betriebe nicht so aussehen wie das, was man sich für gewöhnlich unter einer „chemischen Fabrik" vorstellt. Das gilt namentlich für Hochöfen und Hüttenwerke; andere Betriebe haben nur zum Teil einen chemischen Charakter und greifen in nicht-chemische Gebiete hinein, so z. B. steht die Bereitung von Glas und Porzellan zwischen Chemie und Kunstgewerbe, die Gewinnung von Wein, Bier und Spiritus ist ein Grenzgebiet zwischen Chemie und Landwirtschaft. Diese Art von Arbeitsstätten hat man darum in amtlichen und anderen Druckschriften[5]) von der

---

[1]) Vgl. KAMARSCH, K.: Geschichte der Technologie seit der Mitte des 18. Jahrhunderts. München: Oldenbourg 1872.

[2]) Lehrbuch der chemischen Technologie. 13. Aufl. Leipzig 1923.

[3]) Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie. 2. Aufl. Leipzig 1923.

[4]) Z. f. angew. Chem., Jg. 1924, S. 953).

[5]) Vgl. z. B. die gewerbliche Berufs- und Betriebszählung, herausgegeben vom Kaiserl. statistischen Amt, Berlin 1910. — Vgl. ferner: WITT, O. N.: Die chemische Industrie des deutschen Reiches im Beginne des 20. Jahrhundert. Eine Festschrift zum 25. Jubiläum der Begründung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Berlin 1902. Kennzeichnend für den Begriff chemische Industrie ist die Inhaltsangabe:

„A. Die Industrie der Salze, Säuren und Alkalien sowie der künstlichen Düngestoffe: 1. Die Alkalichloride. — 2. Elektrolyse der Alkalichloride. — 3. Elektrolytische

„chemischen Industrie" abgetrennt. Die Grenzen der letzteren sind dadurch enger gefaßt worden, als dem Wesen und dem Inhalt der Chemie entspricht, indem man den Wirkungskreis der „chemischen Industrie" und der „chemischen Fabriken" auf die Herstellung von „Chemikalien" beschränkte, etwa im Sinne von „Chemische und pharmazeutische Erzeugnisse, Farben und Farbwaren", wie sie in der Statistik des deutschen Außenhandels aufgeführt sind. Diese Begriffseinengung festigte sich bei wachsender Fülle des Stoffes durch das Bedürfnis nach Spezialisierung. Hierdurch verliert aber der Begriff chemische Technologie seine Bestimmtheit. Infolgedessen muß man ihm ohne Einschränkung alles Chemische unterordnen, was Beziehung zu gewerblicher Tätigkeit hat. In diesem umfassenden Sinne soll die chemische Technologie hier behandelt werden.

Das Eingreifen industrieller Vorgänge und technischer Kausalitäten in die Völkergeschichte der letzten 10 Jahre haben das Interesse für Technologie neu belebt, und infolgedessen ist die zeitgemäße Ausgestaltung der chemischen Technologie lebhaft erörtert worden[1]). Ein neues didaktisches Grenzgebiet zwischen Technologie und Volkswirtschaftslehre, die Wirtschaftchemie[2]), ist im Entstehen. Treffend werden die verschiedenen hierhergehörigen Disziplinen von J. JASTROW[3]) folgendermaßen abgegrenzt:

„Will man sich das Verhältnis der Chemie zur Nationalökonomie klar machen, so kann man dies tun, indem man nach der Gewinnung der Themata vier Stufen unterscheidet: reine Chemie, angewandte oder praktische Chemie, chemische Technologie, Wirtschaftschemie. Die reine Chemie hat ihre Themata in sich (chemische Themata). Die angewandte oder praktische Chemie zwar auch; aber sie beschäftigt sich mit der Frage, was aus den wissenschaftlich gewonnenen Ergebnissen sich praktisch machen läßt. Die Technologie entnimmt ihre Themata der vorhandenen gewerblichen Praxis und sucht, von dieser ausgehend, die Chemische Erklärung. Die Wirtschaftschemie will aus der Nationalökonomie die Themata heraussuchen, die eine wissenschaftliche Behandlung durch den Chemiker erfordern." —

Die Einteilung des Stoffes der chemischen Technologie kann in verschiedener Weise erfolgen. Der Chemiker ist gewohnt, zwischen anorganischer und organischer Chemie zu unterscheiden. FERDINAND FISCHER wählte in seinem „Handbuch der chemischen Technologie" (Leipzig 1900) diese Zweiteilung; sie entspricht aber mehr der theoretischen Chemie als der chemischen Technologie, da bei letzterer vielfach gleichzeitig auf anorganische und organische Rohstoffe und Verfahren

---

Herstellung der Chlorate. — 4. Die Fabrikation der Alkalimetalle. — 5. Die Schwefelsäureindustrie. — 6. Die Fabrikation der Salpetersäure. — 7. Salzsäure, Sulfat, Leblanc-Soda und Leblanc-Pottasche. — 8. Der Ammoniaksodaprozeß. — 9. Die Industrie der künstlichen Düngestoffe. — 10. Aluminiumverbindungen und Aluminothermie. — 11. Sonstige Erzeugnisse der chemischen Großindustrie (Strontian- und Barytverbindungen, Wasserstoffsuperoxyd, Flußsäure, Chromsalze). 12. Die Industrie der komprimierten Gase.

B. Die Industrie der chemischen Präparate. a) Anorganische Präparate. 1. Brom- und Bromverbindungen. — 2. Jod. — 3. Sulfite, Thiosulfate, Hydrosulfit und Sulfide, Persulfate. — 4. Phosphor-, Arsen-, Antimonverbindungen. — 5. Borsäure und Borax. — 6. Wasserglas. — 7. Cyanverbindungen. — 8. Metallsalze. — b) Kohlenstoffverbindungen: 1. Alkoholpräparate. — 2. Präparate aus der aromatischen Reihe. — 3. Medizinische und pharmazeutische Präparate. — 4. Präparate für den photographischen Gebrauch.

C. Die Industrie des Leimes und der Gelatine, der Mineral- und Pigmentfarben.

D. Die Industrien der trockenen Destillation. 1. Die Holzdestillation. — 2. Die Braunkohlendestillation. — 3. Die Steinkohlendestillation.

E. Die Farbenindustrie.

F. Die Industrie der Riechstoffe."

Vom Gesichtspunkt der chemischen Technologie aus fehlen große Gebiete: Die Heizstoffe; Erdöl; Glas; die Fette; Zucker; Stärke; Zellulose; die Gärungsgewerbe; Färberei und Zeugdruck; Gerberei; die Metallurgie.

[1]) In alphabetischer Reihenfolge: BERNTHSEN, KESSELER, KÖTZ, KRETZSCHMAR, LIESCHE, PÖSCHL, RASSOW, SCHRAUTH, STAUTZ, WICHELHAUS in der Z. angew. Chem., Jg. 1922, S. 71, 137, 280, 307, 595, 727; Jg. 1923, S. 521; Jg. 1924, S. 144, 240, 317, 407, 544.

[2]) BINZ, A.: Vorlesungsverzeichnis der Handelshochschule Berlin SW. 1916/17. Z. angew. Chem. Jg. 1922, S. 6. Vgl. ebenda Jg. 1924, S. 407.

[3]) Z. angew. Chem., Jg. 1924, S. 953.

Bezug genommen werden muß. Zweckmäßiger ist die zwanglose Aneinanderreihung in sich abgeschlossener Industriezweige wie z. B. in dem Lehrbuch von OST[1]).

Für ein breit angelegtes Lehrbuch eignet sich diese Verteilung des Stoffes vortrefflich, weil trotz der Abgrenzungen Gelegenheit besteht, die wirtschaftliche Abhängigkeit der Gebiete voneinander klarzulegen. Bei einer knappen Darstellung aber wäre das weniger gut möglich. Aus diesem Grunde wird in dem vorliegenden Buch auf die üblichen chemischen Einteilungen verzichtet, und es wird versucht, die wirtschaftliche Einstellung dadurch zu erzielen, daß die beiden großen Gebiete der Rohstoffgewinnung:

1. **Bergbau,**
2. **Land- und Forstwirtschaft**

unterschieden, und die Wege verfolgt werden, auf denen man von den Rohstoffen durch chemische Verfahren zu den Veredlungsprodukten gelangt.

Innerhalb der so abgegrenzten Kapitel wird dem geschichtlichen Werdegang Rechnung getragen, um die zeitlosen chemischen Tatsachen mit den industriellen Geschehnissen zu verknüpfen, aus denen die betreffenden Teile der Volkswirtschaft entstanden sind.

Was die Form der Darstellung angeht, so werden rein chemische Ausführungen auf das notwendigste beschränkt, und chemische Gleichungen in kleingedruckte Zwischenbemerkungen verwiesen, so daß chemisch nicht vorgebildete Leser sie übergehen können.

Allerdings bedeutet wohl in jedem Fall das Studium der Technologie für den Nationalökonomen und Juristen ein Einarbeiten in ein ihm nicht leicht zugängliches Gebiet, und darum seien einige allgemeine Bemerkungen über die Notwendigkeit des technologischen Studiums innerhalb der rechts- und staatswissenschaftlichen Ausbildung gestattet.

Daß für den Volkswirt und den Mann der Regierung und Verwaltung Veranlassung besteht, sich mit Technologie zu befassen, zeigt das Beispiel dreier der Größten, die ein ausgeprägtes technologisches Interesse hatten: FRIEDRICH II. verschaffte sich eingehende Kenntnisse über Bergbau und Hüttenkunde, die Gewinnung von Porzellan, die Herstellung von Papier und Textilwaren, die Dampfmaschine[2]). GOETHE berief die Chemiker DÖBEREINER und WACKENRODER als Professoren nach Jena und ließ sich von ihnen über technisch wichtige Dinge unterrichten[3]). NAPOLEON I. förderte aus eigenem technologischem Urteil heraus diejenigen Industriezweige, die ihm im Kampfe gegen die Einfuhr britischer Waren notwendig erschienen, insbesondere die Industrie des Rübenzuckers, den Krappbau, die elsässische Textilindustrie. Jene führenden Männer erkannten die Zeichen der Zeitenwende, die durch den Übergang von Holzwirtschaft zur Kohlenwirtschaft hervorgerufen war und die Agrarländer zu Industrieländern werden ließ[4]). Seither wurde das Geschick der Völker noch inniger mit der Entwicklung der Technik verknüpft: Im Jahre 1819 fuhr das erste transozeanische Dampfschiff, 1825 die erste Eisenbahn; 1833 erfanden WEBER und GAUSS die Telegraphie, 1856 schuf BESSEMER die Massenerzeugung von Schienenstahl. Dadurch entstand eine Beschleunigung des Warenaustausches von Land zu Land, von Erdteil zu Erdteil, und als Folge davon eine gegenseitige Abhängigkeit in bezug auf die Rohstoffzufuhr, wie sie in der Wirtschaftsgeschichte noch nicht dagewesen war. Dazu kam als zweite neuzeitliche Verknüpfung von Wirtschaft und Technik die allgemeine Einführung des gewerblichen Rechtschutzes. In England hatte bereits JACOB I. im „Statute of monopolies" (1623) das erste Patentgesetz geschaffen. Es folgten 1790 Amerika, 1791 Frankreich, 1854 Belgien, 1877 Deutschland, 1897 Österreich-Ungarn, 1907 die Schweiz (vorher mit Ausschluß der chemischen Verfahren), 1910 die Niederlande. Im Jahre 1883 begründeten einige Staaten die Union Internationale pour la Propriété Industrielle für die gegenseitige Zulassung und Geltendmachung des Patent-, Muster- und Zeichenschutzes. Deutschland, welches anfänglich mit einer Reihe von Staaten Sonderabkommen ge-

[1]) Hier heißt es in der Inhaltsangabe: 1. Wärmeerzeugung, 2. Kälteerzeugung, 3. Technologie des Wassers, 4. die Schwefelsäure, 5. das Kochsalz, 6. Soda, Sulfat, Salzsäure, 7. die Kalisalze, 8. die Industrien des Chlors, 9. die Stickstoffverbindungen, 10. die Kunstdünger, 11. die Tonerdeverbindungen, 12. die Explosivstoffe, 13. die Mörtel, 14. das Glas, 15. die Tonwaren, 16. die Gasbeleuchtung, 17. die Kokerei, 18. die Mineralöle, 19. die Fette, 20. die Zuckerindustrie, 21. Stärke und Stärkezucker, 29. Zellstoff und Kunstseide, 23. die Gärungsgewerbe, 24. Farbstoffe, 25. Färberei und Zeugdruck, 26. Gerberei, 27. die Metallurgie.

[2]) MATSCHOSS, C.: Friedrich der Große als Beförderer des Gewerbefleißes. Berlin: Simion 1912.

[3]) HENRICH: Z. angew. Chem. Bd. 36, S. 482 1923. BRAUER, K.: ebenda, Bd. 37, S. 185 1924.

[4]) SOMBART, W.: Der moderne Kapitalismus. 2. Aufl., 1916, Bd. 1, S. 483, Bd. 2, S. 748.

troffen hatte, trat im Jahre 1903 der „Union“ bei. So umzog ungefähr gleichzeitig mit Dampf und Elektrizität ein immer dichter werdendes Netz von geistigen Schienensträngen in Form von industriellen Rechtschutzbeziehungen den Erdball und schuf gegenseitige Abhängigkeiten in bezug auf Erfinderrechte und damit auf Rohstoffveredlung. Diese Bedingtheit von Volk zu Volk führte nicht zum Zusammenarbeiten, sondern wurde schließlich eine Hauptursache des Weltkrieges, weil Deutschlands Führerschaft, insbesondere auf dem Gebiete der chemischen Erfindungen, in anderen Ländern drückend empfunden wurde. Daher die Neuverteilung industrieller Sach- und Geisteswerte durch den Vertrag von Versailles, und der seither nicht etwa geschlichtete, sondern mit unverminderter Heftigkeit fortschreitende Kampf der Völker um die Industrie[1]).

War also zu den Zeiten FRIEDRICHS II., NAPOLEONS und GOETHES die Technik nur eine beginnende Triebkraft in der Wirtschaft einzelner Völker, so ist sie jetzt von beherrschendem Einfluß in Weltwirtschaft und Politik, und darum ist technologisches Verständnis eine unabweisbare Notwendigkeit für alle diejenigen, die im öffentlichen Leben stehen. Das gilt, wie J. JASTROW in seiner „Reform des staatswissenschaftlichen Studiums[2])“ ausführt, besonders für Deutschland, weil wir vor dem Problem des Wiederaufbaues stehen, und für eine entsprechende wissenschaftliche Vorbildung des Nachwuchses zu sorgen ist. Unsere Lage ist ähnlich wie im Jahre 1807, als FRIEDRICH WILHELM III. die Gründung der Universität Berlin[3]) mit den Worten genehmigte: „Der Staat muß durch geistige Kräfte ersetzen, was er an physischen verloren hat.“

Welche volkswirtschaftlichen Werte mit chemischer Arbeit verknüpft sind, läßt sich nur ganz unvollkommen angeben, da die Statistik nichts Genaues darüber aussagt. Immerhin sind die vorliegenden spärlichen Zahlen beachtenwert.

Nach der letzten amtlichen Erhebung erzeugte die deutsche chemische Industrie (im engeren Sinne, s. o.) im Jahre 1897 Waren im Werte von 947,9 Millionen Mark. Die Erzeugung im Jahre 1913 ist auf 1¾—2 Milliarden geschätzt worden; in demselben Jahre betrugen die deutschen Produktionswerte für Kokereien, Schwelereien, Brikettfabriken 1 Milliarde Mark, für die Erzeugung von Roheisen und Rohstahl 3,4 Milliarden Mark[4]).

Die Ausfuhr der deutschen chemischen Industrie betrug[5]):

	t	Wert in Millionen Goldmark
1913	2530000	910
1920	510000	470
1921	690000	330
1922	890000	290

Zur näheren Orientierung in der chemischen Technologie sei auf die sehr umfangreiche Literatur und insbesondere auf folgende Werke verwiesen: Die bereits zitierten Lehrbücher von OST und von NEUMANN. Ferner: WICHELHAUS, H.: Vorlesungen über chemische Technologie. Dresden 1921. Sammelwerke: MUSPRATTS enzyklopädisches Handbuch der technischen Chemie. 4. Auflage. Braunschweig 1880—1922. Seit 1898 herausgegeben von H. BUNTE. — Ergänzungsbände zu Muspratts enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie. Herausgegeben von B. NEUMANN, A. BINZ und F. HAYDUCK. Braunschweig 1915—1921. — Chemische Technologie der Neuzeit, herausgegeben von O. DAMMER, Stuttgart: Enke 1910. 2. Aufl. 1923 u. 1924. — ULLMANN, F.: Enzyklopädie der technischen Chemie. Berlin und Wien: Urban und Schwarzenberg 1915—1923. — LANGE, O.: Chemisch-technische Vorschriften. 3. Aufl. Leipzig: Spamer 1924.

Monographien: LEPSIUS, B.: Deutschlands chemische Industrie 1888—1893. Berlin: Stilke 1914. — GROSSMANN, H.: Bedeutung der chemischen Technik für das deutsche Wirtschaftsleben. Halle 1917. — BINZ, A.: Ursprung und Entwicklung der chemischen Industrie. Berlin: Reimer 1910. — LORENZ, R.: Chemische Industrie im Kriege. Leipzig 1919. — BINZ, A.: Kohle und Eisen. 2. Aufl. Leipzig: Quelle & Meyer 1919. — FESTER, G.: Die Entwicklung der chemischen Technik bis zu den Anfängen der Großindustrie. Berlin: Julius Springer 1923. Aus diesem Werke sind viele historische Angaben des vorliegenden Buches entnommen, ebenso aus den oben zitierten Büchern von NEUMANN und OST.

Zu nennen sind ferner: Die Bändchen der GÖSCHEN-Sammlung; die „Chemische Technologie in Einzeldarstellungen“, Leipzig: Spamer. Herausgeber A. BINZ. Die „Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden“. Halle: Knapp. Herausgeber M. WOHLGEMUTH. Die Zeitschrift f. angewandte Chem.; die Chemiker-Zeitung; Wirtschaft u. Statistik; Die chemische Industrie.

---

[1]) BINZ, A.: Der Kampf der Völker um die Industrie. Berlin: Parey 1923.

[2]) 50 Gutachten (s. darunter auf S. 324 BINZ, A.: Das technologische Studium der Nationalökonomen), München u. Leipzig: Duncker & Humblot 1920.

[3]) LENZ, M.: Geschichte der Universität Berlin. Bd. 1, S. 78. Halle 1910.

[4]) Die beiden letzten Zahlen ergeben sich durch Addition der Einzelheiten der deutschen Produktionsstatistik.

[5]) UNGEWITTER: „Chemische Industrie“, 1923, S. 84.

Erster Teil.

Die Rohstoffe des Bergbaus und ihre chemische Veredlung.

Erstes Kapitel.

Steinkohle, Braunkohle, Torf.

Die Geschwindigkeit des Entstehens radioaktiver Mineralien aus dem Muttergestein ist der Messung zugänglich, und man kann daraus und aus dem Gehalt der untersuchten geologischen Formation an radioaktiver Substanz berechnen, daß vor etwa 340 Millionen Jahren die Karbonschicht entstanden ist, in der sich die Steinkohle befindet. Die Luft war damals wahrscheinlich reicher an Kohlensäure als in unserer Zeit. Da die Pflanzen ihren Organismus zum großen Teil aus Kohlensäure aufbauen, so entstanden durch deren Assimilation Wälder von heute ungekannter Üppigkeit. Bei deren Absterben in Sumpfböden zerfiel das Holz chemisch in Wasser, flüchtige Bestandteile, insbesondere Methan, und die schwarze Kohle, welche man Steinkohle und in der geologisch ältesten Modifikation Anthrazit nennt. Diese Zersetzung des Holzes wurde wahrscheinlich dadurch befördert, daß der Erdball damals heißer war als heute, mehr Wärme in den Weltenraum ausstrahlte und darum unter Gebirgsbildung schrumpfte. Hierdurch sanken die vermodernden Wälder in die Tiefe, wurden von Gesteinsmassen überdeckt und durch Vermoderung unter Luftabschluß und Gebirgsdruck vollkommen in Kohle übergeführt. Man findet darum die Steinkohle in Tiefen bis zu 3000 Meter und muß sie bergmännisch fördern. Das eingeschlossene Methan kommt als schlagendes Wetter zum Vorschein.

In ähnlicher Weise denkt man sich das Entstehen von Braunkohle aus Wäldern und Pflanzen späterer geologischer Epochen und die Bildung von Torf durch Vermoderung von Sumpfpflanzen in unserer Zeit. Braunkohle und Torf kommen in geringerer Tiefe vor und können darum durch „Tagebau" gefördert werden. Nur ein Teil der Braunkohle erfordert Tiefbau. Weil bei der Bildung von Braunkohle und Torf die Erdwärme der Karbonzeit gefehlt hat, so enthalten diese Brennstoffe beträchtliche Mengen Wasser (ältere Braunkohle 20—25 %, jüngere 40—60 %, Torf 85—95 %), während das Wasser bei der Steinkohle nur 2—4 % ihres Gewichtes ausmacht. Daher der viel größere Heizwert der Steinkohle, der im übrigen mit dem Kohlenstoffgehalt ansteigt:

	Ungefährer Prozentgehalt[1]) nach Abzug von Wasser und Asche				Ungefährer Heizwert des wasserfreien Brennstoffs pro kg in Kalorien[2])
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	
Holz	50	6	44	0,3	4500
Torf	55—60	5,5—6,5	30—40	1—1,5	5000—5400
Braunkohlen	60—70	5—6	20—30	0,5—1,5	6000—7000
Steinkohlen	75—90	4,5—5,5	5—15	1—1,5	7500—8500
Anthrazit	90—95	2—3	2—3	0,1—0,5	8500

[1]) Nach Ost: Lehrb. d. chem. Technologie.

[2]) 1 (große) Kalorie oder Wärmeeinheit (WE) ist diejenige Wärmemenge, welche die Temperatur von 1 kg Wasser von 15° auf 16° erhöht.

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß Holz ein minderwertiger Brennstoff ist. In dem Maße wie Wasserstoff und Sauerstoff verschwinden, nimmt der Heizwert zu. Indessen verbleibt immer noch ein Rest dieser Elemente und von Stickstoff chemisch an Kohlenstoff gebunden, so daß Kohle, trotz des schwarzen Aussehens der Steinkohle und ihres hohen Kohlenstoffgehaltes, nicht etwa identisch mit dem Elemente Kohlenstoff ist. Das ist technisch von Bedeutung. Wäre nämlich Kohle gleich Kohlenstoff, so würde sie sich nur zum Verbrennen eignen. Anstatt dessen erhält man beim Glühen von Kohle, insbesondere von Steinkohle, flüchtige Produkte, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in mannigfacher chemischer Bindung enthalten und als Leuchtgas, Teer und Ammoniak nutzbar gemacht werden, während der nicht flüchtige Anteil der Kohle als Koks zurückbleibt. Erst hierin hat man elementaren Kohlenstoff zu erblicken, obzwar nicht in reiner Form, da immer noch Spuren der anderen Elemente vorhanden sind. Der Heizwert des Kokses beträgt bis zu 8000 Kalorien pro Kilogramm. Ein dem Koks ähnliches Material ist die Holzkohle (s. im 2. Teil). Auch sie entsteht aus Holz, indem alles flüchtige ausgetrieben wird, nur fehlt hier die geologische Vermoderung, welche für Steinkohle und Braunkohle kennzeichnend ist, Holzkohle ist vielmehr ein durch Glühen entstandenes Kunstprodukt. Zum Unterschied von ihr bezeichnet man Braun- und Steinkohle als **Mineralkohle,** weil sie sich mit den Gesteinen in der Erde finden.

In vorgeschichtlicher Zeit hat man entdeckt, daß Holzkohle eine stärkere Glut gibt als die gleiche Menge Holz, und man verwandte darum Holzkohle in Metallurgie und Keramik. Für den Hausbrand genügte das Holz, und solange die Waldbestände ausreichten, war es viel bequemer, Holz zu fällen als Kohle durch Bergbau zu gewinnen. Das frühkapitalistische Zeitalter war darum, wie SOMBART (a. a. O.) sagt, ein „hölzernes". Erst unter dem Zwange des Holzmangels begann man im Mittelalter in England, Deutschland, Frankreich und Belgien zögernd mit der Förderung von Steinkohle. Die mitteldeutsche Braunkohlenförderung entwickelte sich im Laufe des 18. Jahrhunderts. In der gleichen Zeitspanne nahm der Steinkohlenbergbau gewaltigen Umfang an, nachdem man gelernt hatte, Steinkohle für den Hochofen zu verkoken, mit Hilfe von Steinkohle Stahl zu erzeugen (Puddelverfahren 1784), und nachdem die Erfindung der Dampfmaschine (1769) die Möglichkeit gegeben hatte, beim Bergwerkbetrieb Dampf zu benutzen.

Die Steinkohlenförderung der Welt betrug im Jahre 1923 1160 Millionen t[1]), wovon rund 79 % auf die Vereinigten Staaten, Großbritannien und Deutschland entfielen. Den Vergleich mit früheren Jahren geben folgende Produktionszahlen (Millionen t):

	1913	1922	1923
Vereinigte Staaten	517	418	579
Großbritannien.	292	256	284
Deutschland	190	119	62

Deutschland verlor mit Lothringen und dem Saargebiet, berechnet nach den Förderzahlen für 1913, 9% seiner Erzeugung. Durch die seither erzwungene Abtretung eines Teiles von Oberschlesien gingen weitere 17% (gemessen an 1913), im ganzen also 26% verloren. Der wirkliche Verlust tritt aber erst in Erscheinung, wenn man statt der zufälligen Ziffern der Jahresförderung die geologisch abgeschätzten noch der Hebung harrenden Kohlenschätze in Betracht zieht: der Steinkohlenreichtum Deutschlands berechnet sich für die Zeit vor dem Kriege bis zu 1200 m Tiefe zu 184,8 Milliarden t, davon befinden sich 9,8 Milliarden in Lothringen und dem Saargebiet, 96 Milliarden (vorläufige Berechnung) in dem abgetretenen Teile Oberschlesiens. Der Gesamtverlust beträgt also 105,8 Milliarden t oder 57, 2% der in deutschem Boden (1913) von der genannten Tiefe ruhenden Kohlenschätze[2]). Die Besetzung des Ruhrgebietes bedeutete eine Beschlagnahme der deutschen Kohle bis auf den kleinen Rest von 6,5% des Bestandes von 1913. Frankreich hat, abgesehen von der Ruhrbesetzung, seine Kohlenbestände, hauptsächlich durch

[1]) 1 t (Tonne) = 1000 kg.

[2]) Nach LÜBSEN, G., Mitglied d. Vorstandes d. Rheinisch-westf. Kohlensyndikates, in Manchester Guardian-Commercial-Reconstruction-Heft vom 7. Sept. 1922.

Wegnahme des Saargebietes, verdoppelt und erstrebt den Besitz der Ruhrkohle, weil der daraus gewonnene Koks, im Gegensatz zum britischen und zum Saarkoks sich zur Verhüttung lothringer Erze eignet. Unter diesen Umständen hat für Deutschland die Braunkohle eine erhöhte Bedeutung gewonnen, um so mehr als Deutschland gewaltige Braunkohlenlager in politisch geschützter mittlerer Lage hat und vor anderen Ländern imstande ist, Industrie und Hausbrand mit Braunkohle zu speisen. Über 90% der Weltbraunkohlenförderung entfallen auf Deutschland und das ehemalige Österreich-Ungarn. Letzteres hat fast seine gesamte Steinkohle und 79% seiner Braunkohle dem tschecho-slovakischen Staate überlassen müssen:

Braunkohlenförderung in Millionen t

	1913	1922
Deutschland	87[1])	137
Tschechoslowakei	23[1])	19
Österreich	2,6[1])	3,1
Ungarn	5,7[1])	5,6
Weltförderung	130	175

Im Jahre 1923 überstieg die deutsche Braunkohlenförderung (118 Millionen t) die an Steinkohle (62 Millionen t). Die erhöhte Ausbeutung der deutschen Braunkohle soll uns nach Möglichkeit das ersetzen, was uns an Steinkohle verloren gegangen ist. Allerdings ist diese Möglichkeit beschränkt. Denn wenn auch an der Luft getrocknete Braunkohle einen beträchtlichen Brennwert hat (vgl. S. 5), so enthält doch die frisch geförderte Braunkohle so viel Feuchtigkeit, daß sie im Durchschnitt nur etwa $^1/_3$ vom Heizwert der frischgeförderten Steinkohle aufweist.

Insgesamt[2]) ruhen in deutschem Boden 22 Milliarden t Braunkohle, davon 39% in Thüringen-Sachsen, 23,5% in der Niederlausitz, 16,6% am Niederrhein, 8,3% in der Oberlausitz, 7,2% im Bezirk Braunschweig-Magdeburg. Kleinere Mengen befinden sich im Westerwald, Odergebiet, Oberbayern, Oberpfalz.

Die Erschöpfung der deutschen Steinkohlenlager ist bei gleicher Förderung und Technik wie heute für das rheinisch-westfälische Becken bis zu einer Tiefe von 1500 m in etwa 550 Jahren zu erwarten, für Oberschlesien nach mehr als 1000 Jahren. Für die thüringisch-sächsische Braunkohle berechnet sich eine Lebensdauer von 186 Jahren im Tagebau und von 310 Jahren im Tiefbau. Die englischen Kohlenvorräte reichen angeblich nur noch für 50 Jahre, die fanzösischen für 200—300, die belgischen für 600—800, die nordamerikanischen für mehr als 1500.

Die Erschöpfbarkeit der Kohlenlager legt die Frage nahe, inwieweit man imstande ist, die schwarzen Schätze der Erde durch Ausnutzung der weißen Kohle zu schonen. So nennt man bekanntlich die Wasserkräfte, aus welchen sich durch Treiben von Turbinen und Dynamomaschinen elektrische Energie und damit Licht, Wärme und Arbeit gewinnen läßt. Die Wasserkräfte werden einstweilen nur in relativ geringem Umfang in dieser Weise verwendet, obgleich seit 1914 die betreffenden Anlagen in Nordamerika und Europa erheblich ausgedehnt worden sind[3]). Indessen würde selbst der Ausbau aller vorhandenen Wasserläufte die Kohle wahrscheinlich nur zum Teil ersetzen.

In welcher Weise vor und nach dem Kriege die verschiedenen Betriebsstoffe in Deutschland zur Erzeugung elektrischer Energie herangezogen wurden, zeigt folgende Tabelle:

Betriebsstoff	Millionen Kilowatt-Std.		in Prozenten	
	1913	1922	1913	1922
Steinkohle	1416	3494	63,3	48,3
Braunkohle	514	2978	23,0	41,2
Öl	47	61	2,1	0,8
Wasser	261	700	11,6	9,7
Summen	2238	7233	100,0	100,0

[1]) Berechnet für den Gebietsumfang 1922.

[2]) Nach HASEMANN und WESTHEIDE in der Zeitschr. Braunkohle, Bd. 23, S. 219. 1923.

[3]) Vgl. die Zusammenstellung von ROSENBAUM, L., in Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure, Bd. 67, S. 451. 1923. — REISCHLE und WACHTER: Energiewirtschaft in statistischer Beleuchtung, Bd. 1, S. 53. München: Mahr 1922. — Über die mitteleuropäischen Wasserkräfte s. LEPPLA, A., in BINZ, LEPPLA und SCHWAPPACH: Waldbestände und Wasserkräfte. Braunschweig 1917.

Die Energie in Kilowattstunden hat sich also durch Ausdehnung der Anlagen und erhöhte Ausnutzung mehr als verdreifacht. Die Verwendung von Steinkohle zur Elektrizitätserzeugung ist von 63 auf 48% gefallen, die der Braunkohle von 23 auf 41% gestiegen; die Ausnutzung der Wasserkraft ist absolut stark, relativ aber nicht in die Höhe gegangen[1]). —

Einen Überblick über die **Verwendungsgebiete der Kohle** gibt folgende Schätzung[2]) der ungefähren Verteilung der deutschen Kohlenerzeugung 1913 (in Prozenten): 1. Industrie 24,1; 2. deutsche Eisenbahnen 9,3; 3. Hausbrand 9,1; 4. Schiffahrt 5,3; 5. Landwirtschaft und Nebenbetriebe 4,0; 6. Elektrizitätswerke 2,9; 7. Brikettfabriken 3,5; 8. Kokereien 23,4; 9. Gaswerke 5,3; 10. Ausfuhr 13,1.

Chemisch sind hier zwei Gruppen zu unterscheiden: I. Die Verfeuerung der Kohle (1.—7.), umfassend mehr als die Hälfte der Erzeugung; II. Die Destillation der Kohle (8. und 9.), entsprechend dem übrigen.

Zum Zweck der **Verfeuerung der Kohle** wird ein Teil in die Form von Briketts gebracht, und zwar geschieht das mit dem beim Aufarbeiten der Kohle abfallenden Kohleklein. Bei Steinkohle dient Pech als Bindemittel, bei Braunkohle genügt Trocknen und starkes Pressen. Briketts lassen sich reinlich lagern und gestatten eine bessere Raumausnutzung als Stückkohle. Besondere Bedeutung hat das Herstellen von Briketts für die Braunkohle (erfunden 1858 auf der Grube von der Heydt bei Halle). Bei roher Braunkohle fällt wegen des verhältnismäßig geringen Heizwertes die Eisenbahnfracht sehr ins Gewicht. Darum verfeuert man die Braunkohle entweder an der Grube und treibt dadurch Turbodynamos, welche elektrischen Strom auf weite Entfernungen liefern (Versorgung Berlins von Golpa-Bitterfeld aus), oder aber man stellt in Fabriken bei den Gruben Briketts her, weil sie wegen des geringen Wassergehaltes eine größere Heizkraft haben als Rohkohle. Aus der deutschen Braunkohlenförderung des Jahres 1923 wurden 20,9 Millionen t Briketts hergestellt, während nur ein relativ geringer Teil der Steinkohle brikettiert wird.

Neue Feuerungseinrichtungen zur Hebung der Braunkohlenverwendung[3]) sind: die Staubfeuerung durch Einblasen von Kohle in Staubform unter den Kessel, wodurch der Rost überflüssig wird; der Braunkohledauerbrandofen mit eingebautem Trocknungszylinder zur Verbrennung der grubenfeuchten Stückkohle statt der teueren Briketts.

Die einfachste Art der Wärmeerzeugung aus roher oder brikettierter Kohle besteht in der vollkommenen und unmittelbaren Verbrennung, also in der Vereinigung der Kohle mit Luftsauerstoff.

Der Kohlenstoff (C = Carbo) verbrennt dabei zu Kohlendioxyd (O = Oxygenium = Sauerstoff): $C + O_2 = CO_2$.
Wasserstoff (H = Hydrogenium) verbrennt zu Wasserdampf: $4\,H + O_2 = 2\,H_2O$.

Beide Reaktionen sind von Wärmeentwicklung begleitet, welche pro Gramm Kohlenstoff 8,1 und pro Gramm Wasserstoff 34,2 Kalorien beträgt.

Im besten Falle werden 75% der entwickelten Wärme auf den zu heizenden Gegenstand (Dampfkessel usw.) übertragen, und bei der gewöhnlichen Zimmerheizung betragen die Verluste 50% und mehr. Ebensowenig werden die theoretischen Maxima der Temperaturen erreicht. Die Ursache liegt darin, daß die Verbrennung nicht mit reinem Sauerstoff, sondern mit Luft erfolgt, von der außerdem wegen der klumpigen Beschaffenheit der Kohle noch ein beträchtlicher Überschuß zugeführt werden muß. Der somit hinzugebrachte Stickstoff (rund 79 Raumteile der Luft) erniedrigt die Temperatur der Flamme und entführt mehr Kalorien als

[1]) Jahncke: Der Aufbau der öffentlichen Elektrizitätswirtschaft auf der Braunkohle Mitteldeutschlands. „Braunkohle", Band 23, S. 309, 1924.

[2]) Nach Russig, F.: „Die rationelle Ausnutzung der Kohle". Technische Gutachten, herausgegeben vom Reichsschatzamt. Berlin: Heymann 1918.

[3]) Vgl. Graafens Bericht über die Leipziger Braunkohlenfachmesse. „Braunkohle", Bd. 22, S. 717, 1924.

wünschenswert in den Schornstein, der im übrigen eine gewisse Wärme haben muß, weil nur eine warme Gassäule aufsteigt und Luft durch die Feuerung saugt. Wärmetechnisch vorteilhafter kann die **Gasfeuerung** sein, weil hierbei eine vollkommene Durchmischung mit Luft möglich ist, und dadurch ein Überschuß an Luft vermieden wird. Die Ausnutzung der Calorien ist darum eine bessere, und es lassen sich viel höhere Temperaturen erzielen als mit festen Brennstoffen. Ein weiterer Vorteil ist, daß keine Asche entsteht. Die Gasfeuerung hat infolgedessen große Bedeutung erlangt. Wahrscheinlich wurde der Gedanke der Verwendbarkeit eines brennbaren Gases zur Feuerung durch eine Veröffentlichung von Prof. ROBERT BUNSEN (Marburg) angeregt, welcher im Jahre 1830 die aus einem Hochofen entweichenden Gase analysierte, darin 24 % Kohlenoxyd fand und auf dessen Heizwert hinwies.

Im Hochofen verbrennt Kohlenstoff zu Kohlendioxyd („Kohlensäure"), wobei der Kohlenstoff das Maximum an Sauerstoff aufnimmt, also zunächst in ein nicht brennbares Gas übergeht:

$$C + O_2 = CO_2.$$

Das so entstandene Kohlendioxydgas reagiert mit dem im Überschuß vorhandenen glühenden Brennstoff in der Weise, daß es die Hälfte seines Sauerstoffes an noch unverbrannten Kohlenstoff abgibt, wodurch Kohlenmonoxydgas („Kohlenoxyd") entsteht:

$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

Dieses Gas enthält, wie aus der Formel ersichtlich, weniger Sauerstoff, als der Aufnahmefähigkeit des Kohlenstoffs entspricht, ist also brennbar.

Die Hochofengase auszunutzen, war in jener Zeit technisch nicht möglich, dagegen baute im Jahre 1839 BISCHOF in Mägdesprung am Harz unabhängig vom Hochofen den ersten „Generator", d. h. einen Ofen zur Erzeugung von Kohlenoxyd als Heizgas. Seit dieser Zeit nennt man das auf diese Weise hergestellte Kohlenoxyd **Generatorgas.** Weil es mit Hilfe von Luft erzeugt wird, spricht man auch von „Luftgas". Da das Generatorgas allen aus der Feuerungsluft stammenden Stickstoff (etwa 63 Vol.-%) und nur etwa 24 % Kohlenoxyd enthält, und der Heizwert deshalb gering ist (etwa 1050 Kalorien pro cbm), so konnte das neue Heizverfahren seine heutige große Bedeutung erst gewinnen, nachdem im Jahre 1856 FRIEDRICH SIEMENS den Wärmespeicher erfunden hatte. Es ist dies ein System von zwei Paaren feuerfesten gitterartig mit Steinen ausgesetzten Kammern; diese nehmen abwechselnd die Hitze des abgebrannten Generatorgases auf und geben sie dann an das Gas und die zu dessen Verbrennung dienende Luft wieder ab, was dadurch erreicht wird, daß man die Abgase einmal durch das eine Kammerpaar, dann durch das andere leitet und ebenso den Strom des Generatorgases und der Luft die Richtung wechseln läßt. Die Hitze der Abgase addiert sich auf diese Weise zu der beim Abbrennen des Kohlenoxydes entstehenden Wärme. Die Generatorfeuerung findet ausgedehnte Anwendung in der Metallurgie, der Keramik, in Gaswerken und zum Treiben von Gaskraftmaschinen.

Eine andere Art der Gaserzeugung erfand im Jahre 1871 der Amerikaner LOWE, indem er Wasserdampf durch glühenden Koks leitete. Im Gegensatz zu kaltem Wasser reagiert Wasserdampf mit glühendem Kohlenstoff unter Bildung eines Gemisches von etwa 40 % Kohlenoxyd und 50 % Wasserstoff (**Wassergas**).

Der Kohlenstoff verbrennt auf Kosten des im Wassermolekül enthaltenen Sauerstoffs, und der Wasserstoff des Wassers wird dadurch in Freiheit gesetzt:

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Wasserstoff ist ein mit sehr heißer Flamme brennbares Gas.

Wassergas besteht aus einem Gemisch zweier brennbarer Gase und enthält im Gegensatz zum Generatorgas nur geringe Mengen Stickstoff. Es gibt darum 2500 bis 2700 Kalorien pro cbm, ist also heißer als Generatorgas, zugleich aber weniger einfach und weniger billig gewinnbar, da nach einer gewissen Zeit die Glut des Kokses aufs neue durch Einblasen von Luft entfacht werden muß, und außerdem die Erzeugung des Wasserdampfes einen Aufwand an Brennstoff erfordert. Wassergas dient

zum Schweißen und Schmelzen von Metallen, zum Strecken von Leuchtgas und zum Treiben von Gasmotoren.

Seit 1913 sind Generatorgas und Wassergas von großer Bedeutung für die **Synthese von Ammoniak** geworden. Ammoniak ist ein aus Stickstoff und Wasserstoff bestehendes Gas der Formel NH_3, welches an Schwefelsäure gebunden in die streubare Form des Ammoniumsulfates übergeführt und als Kunstdünger auf die Äcker gebracht wird. Man gewann Ammoniak früher ausschließlich durch Destillation der Steinkohle (s. unten). Da diese Quelle dem Bedarf nicht genügte, so erfand F HABER die Synthese aus den Elementen, darin bestehend, daß Stickstoff und Wasserstoff gemischt, verdichtet und bei 600° durch eine aus Eisenoxyd und anderen geheimgehaltenen Zusätzen bestehende „Kontaktmasse“ gedrückt wird, welche die Vereinigung der Elemente veranlaßt. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, welches in den Besitz der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik überging, erforderte billigen Stickstoff und billigen Wasserstoff, beide frei von Sauerstoff, da dieser in der Hitze mit Wasserstoff explodieren würde. Die einzig hinreichend billigen Quellen für Stickstoff und Wasserstoff sind einerseits Luft, anderseits Wasser. Aus beiden muß also der Sauerstoff restlos und mit geringem Kostenaufwand entfernt werden. Diese im Großbetrieb sehr schwierige Aufgabe löste C. BOSCH in folgender Weise: Der Sauerstoff der Luft wird durch Überleiten über glühenden Koks, also durch Bildung von Generatorgas entfernt, und man hat ein Gemisch von Stickstoff und Kohlenoxyd; den Sauerstoff des Wassers eliminiert man durch Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koks, also durch Bildung des Gemisches von Wasserstoff und Kohlenoxyd, das man Wassergas nennt. Um jetzt auch das Kohlenoxyd zu entfernen, mischt man das Generatorgas mit dem Wassergas und mit Wasserdampf und leitet die Mischung bei 500° über eine aus Chromoxyd und Eisenoxyd bestehende Kontaktmasse, wobei nach der Gleichung

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Kohlendioxyd und Wasserstoff entstehen. Ersteres läßt sich mit Leichtigkeit in Wasser hineinpressen, so daß nunmehr das gewünschte Gemisch von reinem Stickstoff und reinem Wasserstoff übrigbleibt. Diese „HABER-BOSCH-Synthese“ ist ein Hauptbestandteil der sogenannten Stickstoffindustrie (vgl. beim Kalkstickstoff und beim Luftsalpeter). Deutschland ist dadurch mit den denkbar einfachsten Rohstoffen — Kohle, Wasser, Luft — von dem früher unentbehrlichen ausländischen Stickstoffdünger, dem Chilesalpeter, unabhängig geworden. —

Während die Kohle beim Verfeuern lediglich als Energiequelle benutzt wird, ist die **Destillation der Kohle** der Weg zur Gewinnung von höher- und höchstwertigen Stoffen: Koks, Leuchtgas, Ammoniak, Benzol, Teer, Teerfarben.

Unter Destillation versteht man das Erhitzen flüssiger oder fester Stoffe bis zum vollkommenen oder teilweisen Verdampfen unter Rückverwandlung („Niederschlagung“) der Dämpfe durch Abkühlen in den flüssigen oder festen Zustand, soweit nicht ein Teil gasförmig bleibt. Was nicht verdampfbar ist, wird „Rückstand“ genannt, was dampfförmig entweicht und niedergeschlagen wird, heißt „Destillat“. Manche Stoffe destillieren chemisch unverändert, z. B. Spiritus, andere werden „pyrogen zersetzt“; dazu gehört die Kohle.

Man destilliert Kohle bei möglichstem Ausschluß von Luft, so daß kaum eine Verbrennung stattfindet. Die entweichenden Gase bleiben zum Teil gasförmig, andere schlagen sich als Teer und „Gaswasser“ nieder. Der Rückstand ist Koks.

Die Notwendigkeit der Gewinnung von **Steinkohlenkoks** ergab sich seit dem 16. und 17. Jahrhundert in Deutschland und in England durch die zunehmende Knappheit an Holz und der daraus für die Hochofenarbeit hergestellten Holzkohle. Da ungleich der letzteren Steinkohle beim Glühen Gase abgibt, welche den Betrieb des Hochofens stören würden, so sah man sich genötigt, aus der Steinkohle vor ihrer metallurgischen Verwendung alles Flüchtige auszutreiben, so wie

man es bisher mit dem Holz gemacht hatte. Ursprünglich erzeugte man nur Koks, für den Hochofen und ließ die flüchtigen Produkte ungenutzt entweichen, bis im Jahre 1803 der Schotte MURDOCH und JAMES WATT das Gas auffingen, das beim Glühen von der Steinkohle abgegeben wird, und es zum Beleuchten der WATTschen Dampfmaschinenfabrik benutzten.

Im Jahre 1814 wurde die erste städtische Gasbeleuchtung in einem Teile Londons eingeführt. Schon damals entwickelten sich Kokerei und Gasgewinnung unabhängig voneinander, da die Arbeitsweisen und die verwendeten Steinkohlen verschiedene sind, je nachdem Koks oder Gas das Hauptererzeugnis sein soll.

Bei der Herstellung von **Leuchtgas** destillierte man Steinkohlen ursprünglich in rotglühenden eisernen Retorten; diese wurden seit Erfindung des Generatorgases und des Wärmespeichers durch Retorten aus feuerfestem Ton ersetzt, weil diese selbst bei Weißglut nicht schmelzen, und bei dieser Temperatur (etwa 1300°) eine höhere Gasausbeute erhalten wird.

1000 kg Kohle (nach Abrechnung der Asche) geben etwa 660 kg Koks, 350 cbm Gas, 52 kg Teer, 51 kg Gaswasser (Ammoniakwasser). Das Rohgas besteht in Raumteilen aus etwa 46 Wasserstoff, 32 Methan, 8 Kohlenoxyd, 4 „schweren Kohlenwasserstoffen" (Benzol, Azetylen, Naphtalin), 1 Ammoniak, 1 Schwefelwasserstoff, etwas Kohlendioxyd, Stickstoff und geringen Mengen Zyanwasserstoff. Durch besondere Waschflüssigkeiten und andere Auffangvorrichtungen entfernt man Benzol, Naphtalin, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Zyanwasserstoff. Diese „Nebenprodukte" ebenso wie Teer und Gaswasser sind wertvolle Hilfsstoffe für gewisse Zweige der chemischen Industrie.

In einem gewissen Verhältnis mit Luft gemischt ist Leuchtgas explosiv. Man lüfte darum bei Gasgeruch zuerst gründlich das Zimmer, bevor man mit dem Zündholz die undichte Stelle der Rohrleitung sucht. Eingeatmetes Leuchtgas ist wegen seines Gehaltes an Kohlenoxyd ein starkes Blutgift. Diese Gefahren des Leuchtgases begünstigten das Aufkommen des elektrischen Glühlichtes (EDISON 1889) und des zwar ebenfalls nicht ungefährlichen, aber sehr hellen Azetylenlichtes (1895). Indessen erwies sich das Leuchtgas dennoch einstweilen als überlegen, weil AUER VON WELSBACH das billige und zugleich ebenfalls sehr helle Gasglühlicht erfunden hatte und (1891) dem Handel zugänglich machte: Ein Gewebe, ursprünglich aus Baumwolle, später aus der dickeren Ramiefaser, neuerdings auch aus Kunstseide, wird mit einer Lösung von zerhaltigem Thoriumnitrat (aus brasilianischem und ostindischem Monazitsand) getränkt und nach dem Trocknen verbrannt. Der zurückbleibende „Glühkörper", bestehend aus Thor- und Zererde, verwandelt die Hitze der Gasflamme in Licht, eine Fähigkeit, die allen Stoffen gemeinsam, aber von Fall zu Fall verschieden groß und hier besonders ausgeprägt ist. Vor Erfindung des Auerlichtes leuchtete das Gas, weil bei den damals gebrauchten Brennern die Flamme nicht soviel Luft erhielt, daß sofort restlose Verbrennung erfolgte. Ein Teil des Kohlenstoffs der schweren Kohlenwasserstoffe blieb unverbrannt in glühendem Zustande und leuchtete aus diesem Grunde. AUER dagegen benutzt den in den sechziger Jahren für chemische Laboratorien erfundenen und nach dem Erfinder benannten Bunsenbrenner, bei welchem das Gas durch zwei untere Öffnungen Luft in den Brenner saugt, so daß es gründlich mit Luft gemischt wird, restlos abbrennt und darum eine kaum leuchtende, dafür aber um so heißere Flamme liefert. Das Leuchten besorgt der solchermaßen hocherhitzte Glühkörper. Die durch den Bunsenbrenner gegen früher gesteigerte Hitze der Gasflamme gestattet die Verwendung des Gases zum Kochen, Heizen und zum Treiben von Gaskraftmaschinen. Gas wird immer mehr zu diesen Zwecken benutzt, während auf dem Gebiet der Beleuchtung die elektrische Metallfadenlampe das Gaslicht zurückdrängt. (Deutsche Erzeugung 1922: 136 Millionen Metallfadenglühlampen, 63 Millionen Glühkörper für Gaslampen)[1]. Auch die Zusammensetzung

[1]) Wirtschaft u. Statistik Bd. IV, S. 164, 1924.

des Leuchtgases hat sich durch seine Verwendung zum Heizen und Kochen geändert, indem man das Gas durch Wassergas streckt, welches mit heißer Flamme brennt. Das Wassergas wird in den Gasanstalten aus dem dort abfallenden Koks bereitet und zu 10—20% dem Retortengase zugemischt, wodurch die Ausbeute an Gas aus der Kohle entsprechend gestiegen ist. —

Der Betrieb der **Kokereien** ist anders als der der Gaswerke, obgleich in beiden Fällen Steinkohle destilliert wird. Aber Gaskoks eignet sich im allgemeinen zum Hausbrand, nicht für den Hochofen. Hierfür braucht man einen festeren, dem Druck der Erzsäule standhaltenden Koks. Diesen „Zechen-" oder „Hüttenkoks" (so genannt, weil auf den Kohlenzechen für Eisen- oder andere Hüttenwerke bereitet) erhält man nicht in den wagerechten Retorten aus der „Gaskohle", sondern bei großer Schütthöhe in senkrechten Ofenkammern, darum unter eigenem Druck zusammenbackend, aus einer besonderen Kohlenart; man nennt sie auch Fett- oder Backkohle, weil sie beim Verkoken wie Fett aufbrodelt und dann fest zusammenbackt. Bis in die 1880er Jahre hinein arbeitete man nach dem alten Verfahren, das der Darstellung der Holzkohle in Meilern nachgebildet war und einfach darin bestand, daß in großen runden Öfen ein Teil der Kohle verbrannt und durch die so entstehende Hitze ein anderer Teil entgast wurde. Die hierbei flüchtigen Produkte ließ man entweichen. Erst HÜSSENER in Gelsenkirchen (1881), G. HOFFMANN-Gottesberg, OTTO-Dahlhausen, BRUNCK-Dortmund, KOPPERS-Essen schufen die **„Destillationskokerei mit Gewinnung der Nebenprodukte"** (Gas, Ammoniak, Teer, Benzol), was wegen der vollen Ausnutzung der Kohle und der Belieferung der chemischen Industrie mit Teer, Benzol und Ammoniak von großer Bedeutung geworden ist.

Das Gas. Dieses ist ungefähr von derselben Beschaffenheit wie bei der Leuchtgasgewinnung, wurde aber ursprünglich nur zur Heizung der Koksöfen verwendet; hierdurch erhielten diese ihre besondere Gestalt: 30—80 schmale, steinerne Kammern von 9—12 m Länge und 1,7—3 m Höhe sind nebeneinander liegend zu einer „Ofenbatterie" vereinigt. Die Kohle wird von oben oder durch Kammertüren eingefüllt. Die Gase werden in Brenner geleitet, welche in schmale Räume zwischen je zwei Kammern hineinragen. Hier brennt das Gas ab und bringt die Kammern in Glut. Da die Menge des Gases größer ist als zum Betriebe notwendig, hat man **Ferngasleitungen** gebaut, durch welche Heiz- und Leuchtgas bis zu 140 km weit abgegeben wird.

Die Koksgewinnung der Zechen betrug 1922 (in Millionen t): in den Ver. Staaten von Nordamerika 31,3, in Deutschland 29,1, in Großbritannien 8,2, in Belgien 2,7 in Frankreich 2,4. An Gaskoks erzeugte Deutschland 5,0, also wesentlich weniger als Zechenkoks[1]). Trotzdem decken die Gaswerke den Hauptbedarf an Leuchtgas; nach einer Schätzung wurden im Jahre 1917 2890 Millionen cbm geliefert gegen nur 283 Millionen cbm Kokereigas im selben Jahre. Die Hauptmenge des Kokereigases wird also zum Heizen der Koksöfen verbraucht. Im übrigen steigt die Menge des von den deutschen Kokereien abgesetzten Leuchtgases: 162 Millionen cbm (1913), 336 Millionen (1920).

Das **Ammoniak** (s. S. 10) ist ein in Wasser lösliches Gas, das mit Säuren zu festen, ebenfalls leicht in Wasser löslichen Salzen zusammentritt, mit Kohlensäure zu Ammoniumkarbonat, mit Salzsäure zu Ammoniumchlorid (Salmiak), mit Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat.

Die entsprechenden Reaktionsgleichungen sind:

$$2\,NH_3 + CO_3H_2 = CO_3(NH_4)_2$$
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$
$$2\,NH_3 + SO_4H_2 = SO_4(NH_4)_2$$

Ammoniumkarbonat entsteht als eines der letzten Abbauprodukte des Körpereiweißes in faulendem Harn und wurde in dieser Form im Altertum von den Tuchwalkern (fullones) benutzt, da dadurch das Verfilzen der Wolle beschleunigt

[1]) Technik u. Wirtschaft Bd. III, S. 682, 1923.

wird. Heutzutage bedient man sich anderer Mittel (Walkerde, Seife). Ebenfalls als physiologischer Abfallstoff wurde das Ammoniumchlorid in Ägypten gewonnen, weil man in diesem holzarmen Lande die Bäder mit Kamelmist heizte, und weil sich hierbei Ammoniumchlorid verflüchtigte und als weiße Masse in den Kaminen hängen blieb. Man benutzte diesen „Salmiak" (ein Wort, das vielleicht als Sal armeniacum zu deuten ist) als Flußmittel beim Löten. Wahrscheinlich hat man es in arabischer Zeit auch zum Kühlen von Getränken verwendet, da es zusammen mit Salpeter in Wasser gelöst dessen Temperatur weit unter Null Grad erniedrigt.

Aus diesen kleingewerblichen Verwendungen traten Ammoniak und Ammoniaksalze seit etwa 1850 in den Bereich der Großindustrie, weil bei der Destillation der Steinkohle das Gaswasser entweicht, und die Anwendung des darin enthaltenen Ammoniaks durch die 1840 von LIEBIG aufgestellte Kunstdüngerlehre und durch SOLVAYS Erfindung der „Ammoniaksoda" (1863) geboten war. Für die Herstellung von Kunstdünger bringt man Ammoniak durch Bindung an Schwefelsäure, als die billigste Säure, in die Form des auf den Acker streubaren Ammoniumsulfates. Die Pflanzen haben keine Organe zur Aufnahme von Luftstickstoff, sondern sind zum Aufbau ihres Körpereiweißes auf stickstoffhaltige Salze im Boden angewiesen. Mit dem Ammoniumsulfat führt man unseren Nutzpflanzen denjenigen Stickstoff zu, der vor undenklichen Zeiten dem Eiweiß der Karbonflora angehörte, denn dessen letzter Verwesungsrest ist der Stickstoff der Kohle. Im Jahre 1913 stammten 85% der deutschen Erzeugung an Ammoniumsulfat aus den Kokereien, der Rest aus den Gasanstalten. Dem ungeheuren Bedarf der Landwirtschaft an diesem Stickstoffdünger genügte die Belieferung aus Kohle auf die Dauer nicht. Das wurde 1910 die Veranlassung zur Erfindung der Ammoniaksynthese aus Luftstickstoff und Wasserstoff (s. S. 10).

Gasförmiges Ammoniak, welches durch Kochen mit Kalk aus dem Gaswasser ausgetrieben werden kann, läßt sich durch maschinellen Druck zu einer Flüssigkeit verdichten und dient in dieser Form zum Betrieb von **Kältemaschinen.** Die Erzeugung von Kälte und von Eis beruhen auf der allen Flüssigkeiten gemeinsamen Eigenschaft, beim Übergang in den gasförmigen Zustand Wärme zu absorbieren. Darum friert man, wenn man einem heißen Bade entsteigt, so lange das Wasser von der Haut verdunstet ,und aus demselben Grunde kühlt das Fächeln. Je rascher die Flüssigkeit verdunstet, desto größer ist die Abkühlung, und deshalb eignen sich besonders Äther und flüssiges Ammoniak zur Kälteerzeugung. Die ersten Versuche mit Äther (PERKINS 1834) scheiterten an der Feuergefährlichkeit. 1860 erfand F .CARRÉ den Ammoniak-Eis-Apparat. Indem man verflüssigtes Ammoniak wieder verdampfen läßt und das Verdampfungsgefäß in Wasser stellt, wird letzteres zu Eis. Die ersten kleinen Apparate lieferten nur Gefrorenes für Konditoreien. Erst v. LINDES Erfindung der Kompressionsmaschine (1877) gestattete eine rasche alternierende Verflüssigung und Verdampfung von Ammoniak und damit die Erzeugung von Eis und Kälte in großem Maßstab. Seit der Zeit hat man die so wichtigen Kühlanlagen zur Aufbewahrung von Gefrierfleisch und anderen Nahrungsmitteln. —

Der **Steinkohlenteer** wurde Gegenstand der technischen Verwendung, als ihn BRÖNNER (1846) der Destillation unterwarf und dabei ein helles zum Entfernen von Flecken aus Kleidern geeignetes Öl erhielt. MACKINTOSH verwandte es zur Auflösung von Kautschuk bei der Herstellung wasserdichter Mäntel. So entwickelte sich die **Industrie der Teerdestillation,** der indessen bald eine andere und viel größere Aufgabe zufiel, da kurz vorher (1845) AUGUST WILHELM HOFMANN, Privatdozent der Chemie in Bonn, begonnen hatte, den Teer wissenschaftlich zu untersuchen, und er in Brönners Fleckenwasser das Benzol und damit den Ausgangsstoff der **Teerfarbenindustrie** entdeckte. Benzol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche durch

Erwärmen mit Salpetersäure, dann mit Eisenpulver und Salzsäure in eine andere Flüssigkeit, das Anilin[1]) umgewandelt wird, dem man ebensowenig wie dem Benzol seine Beziehung zu den Farbstoffen ansieht. Diese Beziehung fand (1856) in London, wohin HOFMANN als Professor berufen worden war, sein 18-jähriger Schüler WILLIAM HENRY PERKIN, als er, in der durchaus irrigen Annahme, Anilin werde sich vielleicht durch Oxydation in Chinin verwandeln lassen, das Anilin mit Chemikalien behandelte, welche Sauerstoff abgeben. Dabei erhielt er kein Chinin, wohl aber einen prachtvollen violetten Farbstoff, dem Perkin den Handelsnamen Mauvein gab. Das neue Produkt lieferte ein schöneres und echteres Violett als der damals gebrauchte Pflanzenfarbstoff, die Orseille, und dieser Erfolg regte E. VERGUIN, Professor in Lyon, dazu an, Anilin mit anderen als den von Perkin benutzten Chemikalien zu behandeln. So erfand er 1859 das Fuchsin, dessen Rot der Fuchsiablüte ähnelte. Auf demselben Wege fortschreitend fanden GIRARD und DE LAIRE 1861 das Anilinblau, 1863 CHERPIN das Anilingrün, und LIGHTFOOT das Anilinschwarz. Das somit in England und Frankreich erschlossene Gebiet verblieb nicht den Ursprungsländern, weil man sich dort mit dem kaufmännischen Erfolg begnügte, ohne wissenschaftlich der Ursache nachzugehen, weshalb das Benzol sich in Anilin und von da aus in verschiedenartige Farbstoffe verwandeln läßt. Diese Forschung wurde in Deutschland aufgenommen und zwar unter der Führung des inzwischen dorthin zurückgekehrten A. W. HOFMANN und von AUGUST KEKULÉ (1856 Privatdozent in Heidelberg, gestorben 1896 als Professor in Bonn). KEKULÉ knüpfte an die Formel C_6H_6 des Benzols an, welche besagt, daß in ihm 6 Kohlenstoffatome mit 6 Wasserstoffatomen verbunden sind. Daß es überhaupt Atome gibt, wurde — abgesehen von der intuitiven Vorausschau altgriechischer Philosophen — im Jahre 1804 von dem englischen Schullehrer JOHN DALTON ausgesprochen und aus der steten Wiederkehr ganz bestimmter Zahlenverhältnisse bei den Analysen begründet. Immer z. B. findet man bei der Analyse des Benzols ein unabänderliches Gewichtsverhältnis zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, welches nur durch die Existenz kleinster Bausteine der Materie zu deuten ist, die bei ein und demselben Element alle das gleiche Gewicht haben. Ferner hat man aus der relativen Schwere der Gase und Dämpfe folgern können, daß die Atome zu Komplexen zusammentreten, die man Moleküle nennt, insbesondere ergab sich für das Benzol die schon erwähnte Molekularformel C_6H_6. Man hatte sich mit der rein analytischen Bedeutung dieser Formel und anderer, welche die Unzahl kohlenstoffhaltiger Verbindungen versinnbildlichen, begnügt, ohne daraus Schlüsse auf die geheimnisvollen, den Atomen innewohnenden Kräfte zu ziehen. KEKULÉ sah einen solchen Zusammenhang zwischen Atomzahl und Atomkraft. Er nannte ihn Valenz oder Wertigkeit und begriff darunter die Fähigkeit eines jeden Atoms, eine ganz bestimmte Anzahl anderer Atome zu binden. Während gewisse Atome „einwertig" sind, „eine Valenz" haben, sind andere mit zwei oder mehr Valenzen ausgestattet, und zwar ergibt sich die Wertigkeit der Atome eines Elementes aus der Anzahl von Wasserstoffatomen, die sie festhalten, unter der Voraussetzung, daß das Wasserstoffatom einwertig ist. Aus der Formel H_2O des Wassers folgt also die Zweiwertigkeit des Sauerstoffs, und aus der Formel CH_4 für das im Leuchtgas enthaltene Methan ergibt sich die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs. Diese Auffassung führt zu den „Struktur-" oder „Konstitutionsformeln"

$$\mathrm{H{-}O{-}H} \qquad\qquad \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H{-}C{-}H} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array}$$

[1]) Betreffs des Ursprungs der Worte Benzol, Anilin usw. muß auf die chemische Spezialliteratur verwiesen werden.

statt H_2O und CH_4. Der Unterschied dieser Schreibweisen ist scheinbar gering; welche Bedeutung ihnen aber innewohnt, wird ersichtlich, wenn man die Strukturformel für eine kompliziertere Verbindung wie das Benzol aufzustellen sucht. In ihm haftet offenbar gemäß der Zusammensetzung C_6H_6 an jedem Kohlenstoffatom ein Atom Wasserstoff. Es ist ferner denkbar, daß die Kohlenstoffatome sich gegenseitig durch ihre Valenzen binden, was zu der Konstitutionsformel

```
 |  |  |  |  |  |
—C—C—C—C—C—C—
 |  |  |  |  |  |
 H  H  H  H  H  H
```

führt. Da hierbei aber ein Teil der Valenzen ungesättigt bleibt, und das mit KEKULÉs Auffassung vom Wesen der Atomkraft nicht vereinbar war, so verfiel er auf den Ausweg, die Kohlenstoffatome abwechselnd einfach und doppelt aneinander zu binden und die Kohlenstoffkette zu einem Ringe zu schließen:

```
        H
        |
        C
      //  \
H—C        C—H
   |        ||
H—C        C—H
      \\  /
        C
        |
        H
```

Dies ist die berühmte KEKULÉsche Benzolformel, die es zum erstenmal gestattete, wie bei dem Bauplan eines Hauses die Moleküle bildlich zu erfassen. Zwar war KEKULÉs Auffassung zunächst noch hypothetisch, da die Moleküle ja weit unterhalb der Grenze des mikroskopisch Sichtbaren liegen, aber die Hypothese wurde zur Gewißheit, je mehr man erkannte, daß alle experimentellen Tatsachen mit der Theorie im Einklang stehen. Einige der wichtigsten Konsequenzen aus KEKULÉs Theorie, die volle experimentelle Bestätigung fanden, waren die folgenden:

Wenn es wirklich sechsgliedrige Kohlenstoffringe gibt, so ist eine Aneinanderreihung der Sechsecke in folgender Art denkbar:

```
       H     H                         H     H     H
       |     |                         |     |     |
       C     C                         C     C     C
     //  \  /  \\                    //  \  /  \\  /  \\
H—C       C       C—H          H—C       C       C       C—H
   |      ||      |               |      ||      |       |
H—C       C       C—H          H—C       C       C       C—H
     \\  /  \  //                    \\  /  \  //  \  //
       C     C                         C     C     C
       |     |                         |     |     |
       H     H                         H     H     H
```

Es entspringt das den alten Schreibweisen $C_{10}H_8$ und $C_{14}H_{10}$, und es zeigte sich, daß tatsächlich im Steinkohlenteer Substanzen enthalten sind, deren durch Analyse ermittelte Zusammensetzung genau auf diese Formeln stimmt. Man nennt sie Naphthalin und Anthrazen.

Da die Zusammensetzung des Anilins der Formel C_6H_7N entspricht, und der

Stickstoff gemäß der Formel des Ammoniaks, NH_3, dreiwertig ist, so muß die Strukturformel des Anilins

H—C C—H H—C C—N H H C C H H

oder abgekürzt

—NH_2

sein, d. h. bei seiner Darstellung aus Benzol ist ein Wasserstoffatom des Benzols durch die Gruppe NH_2 ersetzt („substituiert“) worden. Wenn aber ein Wasserstoffatom durch NH_2 ersetzt werden kann, so erscheinen auch die anderen Wasserstoffatome als substituierbar, wobei die sechseckige Form des „Benzolkerns“ eine große und zugleich gesetzmäßige Mannigfaltigkeit zur Folge haben muß. Je nach der relativen Lage der Substituenten sind nämlich selbst bei gleicher analytischer Zusammensetzung verschiedene Produkte denkbar, und zwar bei Eintritt von zwei NH_2-Gruppen drei Stoffe der Formel $C_6H_8N_2$, deren Konstitutionen (in abgekürzter Schreibweise unter Weglassung der Doppelbindungen, der C-Atome und der mit ihnen verbundenen H-Atome) die folgenden sind:

NH_2 —NH_2 NH_2 —NH_2 NH_2 NH_2

Es lassen sich also drei Arten von Disubstitutionsprodukten des Benzols voraussehen, nicht mehr und nicht weniger, ebenso wie es nur eine Art Monosubstitutionsprodukt gibt, da immer dieselbe Strukturformel herauskommt, wenn nur ein Wasserstoffatom des Kernes ersetzt wird. Nach ähnlichen einfachen geometrischen Überlegungen regelt sich die Anzahl der Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasubstitutionsprodukte, und in gleicher Weise läßt sich vorausberechnen, welche Substitutionsprodukte sich vom Naphthalin und Anthrazen ableiten, so z. B. kennt man vom Naphthalin nicht wie beim Benzol ein Monosubstitutionsprodukt, sondern zwei, da die Formeln

NH_2 und —NH_2

offenbar verschieden sind. Bisher wurde nur mit dem Substituenten NH_2 operiert, man kann aber durch Behandeln von Benzol, Naphthalin und Anthrazen mit anderen Chemikalien als den beim Anilin genannten auch andere Atome, wie z. B. Chlor, Sauerstoff, Schwefel, oder Atomgruppen (wie NO_2, SO_3H) in den Benzolkern einführen, wobei sich die genannten Substitutionsregelmäßigkeiten wiederholen müssen. KEKULÉs Theorie ließ also eine unendliche Anzahl von gesetzmäßig konstruierbaren „Benzolderivaten“ voraussehen. Viele von ihnen sind farblos, bei ganz bestimmten Atomkombinationen aber stellt sich die Farbe ein, und solche Kombinationen waren zufällig von PERKIN und den anderen genannten britischen und französischen Chemikern erhalten worden. Daß dabei das Anilin je nach der Art

seiner Verarbeitung verschiedenartige Farben lieferte, war nach KEKULÉs Theorie verständlich, denn es hat noch 5 substituierbare Wasserstoffatome im Kern und 2 solche am Stickstoff, so daß deshalb das Anilin die Muttersubstanz einer großen Anzahl neuer Stoffe werden konnte.

Indem die deutschen Chemiker mit dem Scheinwerfer der Benzoltheorie bewaffnet nicht ruhten, bis hunderte und tausende der theoretisch denkbaren Benzolderivate experimentell hergestellt waren, schufen sie die gewaltige deutsche Teerfarbenindustrie. In ihren Hauptzügen entwickelte sich diese Industrie in folgenden drei Richtungen:

1. Das Studium der Anilinfarben und die durch KEKULÉs Benzoltheorie angeregte Darstellung vieler neuer Stoffe führte zur Auffindung von *chromophoren Atomgruppen*, d. h. solchen, die an sich farblos sind, stets aber in Verknüpfung mit Benzolringen zur Farbe führen. Ein solches Chromophor besteht z. B. aus zwei aneinander gebundenen dreiwertigen Stickstoffatomen —N=N—. Tritt diese „Azogruppe" zwischen irgendwelche Ringsysteme, wie z. B. in folgender Art

oder

so entsteht allemal ein Farbstoff.

Man ist durch die Benzoltheorie in die Lage versetzt, die Konstitutionsformeln vieler tausende derartiger *Azofarben* theoretisch zu konstruieren, und nachdem man einmal gefunden hatte, daß sich die Azogruppe durch Zusammenbringen von Stoffen vom Anilintypus mit salpetriger Säure, NO_2H, bildet, gelang es, in vielen Hunderten von Fällen die Theorie experimentell zu verwirklichen. In ähnlicher Weise entstehen andere, nach den Chromophoren benannte Farbstoffklassen („*Nitrofarben*", „*Triphenylmethanfarben*" usw.). Die geringe Anzahl der bis dahin dem Färber zu Gebote stehenden natürlichen, pflanzlichen und tierischen Farbstoffe wurde auf diese Weise weit überholt.

2. Die Chemiker der KEKULÉschen Schulen stellten es sich zur Aufgabe, die Konstitution wichtiger natürlicher Stoffe zu bestimmen, und dabei zeigte sich, daß auch in der Natur zahlreiche Verbindungen vorkommen, die sich vom Benzol ableiten, so z. B.

Alizarin, $C_{14}H_8O_4$ Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$

Derartige Konstitutionsformeln zeigen den Weg, durch den man experimentell die betreffenden Substanzen herstellen kann, so z. B. ergibt die Formel des *Alizarins* eine Beziehung zwischen diesem in der Krappwurzel vorkommenden Farbstoff und dem *Anthrazen*, und in analoger Weise läßt die Formel des *Indigos* die Möglichkeit der *Synthese mit Hilfe des Anilins* erkennen. Diese Wege wurden mit solchem Erfolg beschritten, daß der südfranzösische Krapp durch das künstliche Alizarin vollkommen verdrängt wurde, und der indische Indigo dem Kunstprodukt weichen mußte. Da auch manche der unter 1 genannten Farbstoffe sich als geeignet erwiesen, an Stelle natürlicher Farbstoffe (Farbhölzer, Orseille, Cochenille, Kreuzbeeren u. a.) zu treten, so wurden allmählich die Teerfarbenin-

dustrie ein volkswirtschaftlich besonders wichtiger Faktor dadurch, daß sie durch einheimische aus Teer gewonnene Produkte die Einfuhr ausländischer Naturprodukte entbehrlich machte.

3. Die wissenschaftliche Forschung ergab, daß auch außerhalb des Farbstoffgebietes zahlreiche Benzoldevirate technische Bedeutung haben. Dahin gehören viele Heilstoffe, Riechstoffe und einige Sprengstoffe. Die Teerfarbenindustrie hat auf diesen Gebieten, insbesondere dem der Heilstoffe, sehr wertvolle Präparate aus dem Steinkohlenteer hergestellt (z. B. Aspirin, Antipyrin, Salvarsan). Darüber hinaus stellt sich die Teerfarbenindustrie die Aufgabe, auch wichtige Chemikalien, wie Schwefelsäure, Ammoniak, Salpetersäure, die man bei der Gewinnung von Farb- und Heilstoffen braucht, auf möglichst vorteilhafte Weise und möglichst unabhängig von ausländischen Rohstoffen zu gewinnen. Da diese Chemikalien für die gesamte chemische Industrie und für die Landwirtschaft unentbehrlich sind, so ist unsere Volkswirtschaft weit über das Gebiet der Farbstoffe hinaus durch die Teerfarbenindustrie gefördert worden. —

Durch den Krieg wurde ein gesteigerter Bedarf nach Benzol außerhalb der Anilinfarbenindustrie wachgerufen, weil man es gemischt mit Spiritus als Treiböl für Motoren an Stelle des aus Erdöl gewonnenen Benzins verwendet. Das im Steinkohlenteer enthaltene Benzol bietet nicht die hinreichende Menge, man gewinnt das Benzol in größerem Maßstabe in den „Benzolwäschereien“ aus den Gasen der Koksöfen. In hohen „Waschtürmen“ verstäubt man von oben Steinkohlenteeröl, und dieses entzieht dem von unten aufsteigenden Kokereigas das dampfförmig in ihm enthaltene Benzol, welches dann durch Abdestillieren gewonnen wird.

Auch das im Steinkohlenteer enthaltene, für die Farbenindustrie so wichtige Naphthalin, $C_{10}H_8$, findet außerhalb dieser Industrie eine neuzeitliche Verwendung, indem man es durch Anlagerung von vier Wasserstoffatomen in das Tetra-hydronaphthalin, $C_{10}H_{12}$, („Tetralin“, G. SCHROETER, 1916) überführt. Gemischt mit Benzol und Spiritus dient es zum Treiben von Motoren.

Diese neuzeitlichen Bestrebungen, in den Destillaten des Steinkohlenteers Ersatz für Benzin und andere aus Erdöl gewonnene fremdländische Produkte zu finden, sind bezeichnend für eine Entwicklung, die der Kohlendestillation und der Chemie der Kohle überhaupt neue Wege weist. Man geht dabei von der Erwägung aus, daß die übliche Umwandlung der Steinkohle in Koks, Gas, Teer, Benzol und Ammoniak trotz der großen dabei erzielten Erfolge, insbesondere auf dem Gebiete der Teerfarben, doch nur eine primitive ist.

Es liegt das an der Notwendigkeit, in Kokereien und Gaswerken die Kohle bei sehr hohen Temperaturen zu behandeln; erst bei 800—1000° erhält man einen festen für den Hochofen geeigneten Koks, und zur Gewinnung der größtmöglichen Leuchtgasmenge muß man gar auf 1200—1300° gehen. Bei diesen Wärmegraden wird das feinere chemische Gefüge der Kohle größtenteils zerstört, und was an chemisch hochwertigen Stoffen abfällt, ist darum im Verhältnis sehr wenig, berechnet auf das Kohlegewicht etwa 2½% Teer und 1% Benzol in den Kokereien, 5% Teer in den Gaswerken; durch Destillation des Teeres selber und berechnet auf dessen Gewicht erhält man nur etwa 0,5% Benzol, 5% Naphthalin, 0,5% Anthrazen. Die außerordentliche Wertsteigerung, welche diese Produkte bei ihrer Verarbeitung auf Teerfarben erfahren, war die Ursache, weshalb man sich bisher mit dieser Art der Aufarbeitung der Steinkohle begnügte; da aber die Stellung der deutschen Teerfarbenindustrie durch den Krieg gefährdet worden ist, tritt die Frage einer rationelleren chemischen Aufarbeitung der Kohle in den Vordergrund. Man hat versucht, die Kohle durch verschiedenartige Lösungsmittel in ihre Bestandteile zu zerlegen, ohne dabei technisch verwertbare Ergebnisse zu erzielen, dagegen ist man dem Problem der rationelleren Veredlung der Kohle durch „Tieftemperaturverkokung“, d. h. durch

Destillation bei 400—500° statt bei den bisher angewandten höheren Temperaturen näher gekommen. Diese Arbeiten (1906 von E. Börnstein begonnen, seit dem Kriege in erster Linie von Fr. Fischer im *Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohleforschung* umfassend aufgenommen) haben eine Überraschung gebracht: der *Tieftemperaturteer* **(Urteer)** hat eine andere Zusammensetzung als der gewöhnliche Kokereiteer; man erhält daraus nicht Benzol, Naphthalin und Anthrazen, die in Farbstoffe überführbaren Kohlenwasserstoffe, sondern ganz andersgeartete, die den Destillaten des *Erdöls*, Benzin, Leuchtöl, Schmieröl und Paraffin ähneln.

Kohlenwasserstoffe nennt man Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Die Kohlenwasserstoffe der Erdölreihe haben *offene* Kohlenstoffketten, sie sind „*azyklisch*", wie z. B. das im Benzin enthaltene Hexan:

```
   H  H  H  H  H  H
   |  |  |  |  |  |
H—C—C—C—C—C—C—H
   |  |  |  |  |  |
   H  H  H  H  H  H
```

im Gegensatz zu der „*zyklischen*" Anordnung der Kohlenstoffatome in den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe. Letztere haben *doppelte Bindungen* von Kohlenstoff zu Kohlenstoff, sie sind in bezug auf Wasserstoff *ungesättigt*, ihre chemische Reaktionsfähigkeit ist groß. Die Kohlenwasserstoffe der Erdölreihe dagegen enthalten das Maximum des an Kohlenstoff bindbaren Wasserstoffs, sie sind *gesättigt*, haben keine doppelte Bindungen, und ihre chemische Verwandtschaft zu Reagenzien irgendwelcher Art ist gering (daher „Paraffin" = parum affinis). Es war bekannt, daß außer im Erdöl auch im Teer der Braunkohle sich azyklische Kohlenwasserstoffe befinden, aber es war bis zur Urteerforschung fast ein Dogma, daß der so wichtige Steinkohlenteer ausschließlich die zyklischen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe enthält.

Bei der Destillation von Steinkohle nach dem Urteerverfahren bleibt ebenfalls Koks zurück, indessen ist er von anderer Art als der bisher bekannte Koks, weil noch unvergaste Bestandteile darin sind. Man nennt diesen neuen Koks *Halbkoks*. Es ist ein nichtrußender Heizstoff. Seine wirtschaftliche Verwendung, ebenso wie die des Urteers und seiner Destillate ist noch in den Anfängen, indessen kann es von großer Tragweite werden, daß überhaupt der Chemie unseres wichtigsten Rohstoffes eine grundsätzlich neue Seite abgewonnen, und daß dabei ein Weg zu solchen Stoffen gefunden worden ist, die geeignet erscheinen, die Abhängigkeit Deutschlands von der fremdländischen Erdöleinfuhr zu mindern. —

Die **Destillation der Braunkohle** oder, wie man in diesem Falle sagt, das *Verschwelen* begann in den 1840er Jahren im mitteldeutschen Braunkohlengebiet und entwickelte sich zur heutigen Bedeutung durch den 1858 von Rolle eingeführten Ofen. Man verarbeitet darin die an „*Bitumen*", d. h. an destillierbaren Kohlenwasserstoffen reiche „*Schwelkohle*", im Gegensatz zu der nur zum Verfeuern oder zum Brikettieren geeigneten „*Feuerkohle*". Der 8 m hohe Rolleofen ist ein zylindrischer Schacht und wird von außen durch Feuerzüge in den Wandungen geheizt. Im Innern liegen eiserne runde Glocken derart konzentrisch übereinander, daß zwischen dem Mauerwerk und den Glocken ein Zwischenraum von 10 cm Weite ist, in dem die oben eingeführte Kohle langsam heruntergleitet. Durch das Innere der Glocken entweichen die durch die Hitze ausgetriebenen Gase, die sich beim Abkühlen zum Teil als Teer niederschlagen. Die *Destillation des Braunkohlenteers* ergibt wertvolle Produkte: *Benzin* (für Motore), Solaröl („deutsches Petroleum"), *Gasöl* (durch pyrogene Zersetzung in komprimierbares Leuchtgas verwandelbar), *Paraffin* (zur Herstellung von Kerzen). Diese Erzeugnisse ähneln den aus Erdöl gewonnenen. Infolgedessen fiel der Braunkohlenindustrie eine relativ bescheidene Rolle zu, nachdem von etwa 1863 ab große Mengen amerikanischen Erdöls und seiner Destillate auf dem Markt erschienen waren. Indessen hat die Behinderung der Erdöleinfuhr seit 1914 anregend auf die Braunkohlenschwelerei gewirkt, um so mehr als durch die Zunahme des Kraftfahrwesens eine noch größere Knappheit an leicht siedenden Betriebsstoffen eintrat. Man hat darum durch neue

Konstruktionen die Leistungsfähigkeit des alten Rolleofens überholt und der Braunkohlenschwelerei durch Erzeugung von Heizgas, Schwelteer, Urteer, Grudekoks (nicht rauchender Hausbrand), Paraffinkerzen, Montanwachs (mit Benzol extrahiertes Bitumen, starre Schmiermittel, Bohnerwachs, Schuhcreme) eine größere Ausdehnung gegeben, als sie vor dem Kriege hatte. Welche Weiterentwicklung hier noch zu erwarten ist, ergibt sich daraus, daß zur Zeit erst kaum ein Drittel des deutschen Paraffinbedarfes durch inländische Ware gedeckt ist, und daß andererseits nur 2% der deutschen Braunkohlenförderung chemisch veredelt wird. Sehr interessant, wenn auch technisch noch nicht ausgereift, ist die Oxydation von Kohlenwasserstoffen des Braunkohlenteers mittels Ozon zu Fettsäuren für die Herstellung von Seife. Die Seifenindustrie ist einstweilen auf die Verarbeitung tierischer und pflanzlicher Fette angewiesen. Man wird diese in größerem Umfange der Ernährung zuführen können, sobald man ozonisierte Destillate des Braunkohlenteers an ihre Stelle setzen kann.

Ähnlich wie die Braunkohle geben auch gewisse bituminöse Schieferarten (Ölschiefer) beim Verschwelen Öl und Paraffin. Eine bedeutende Industrie dieser Art besteht seit 1850 in Schottland. Die deutsche Schieferschwelerei (Grube Messel bei Darmstadt) hat einen geringeren Umfang. —

Torf findet sich in den Mooren und ist ein fossiler Brennstoff, der in ähnlicher Weise, obgleich geologisch viel später, entstanden ist als Braunkohle. Moore bilden sich durch Absterben von Flora und Fauna in Seen und Teichen. Die Ausnutzung der Moore geschieht in der Weise, daß zuerst der Torf zwecks Gewinnung von Brennstoff entfernt, und dann der somit bloßgelegte Moorboden landwirtschaftlich bebaut wird. Die Schwierigkeit der Verfeuerung von Torf besteht darin, daß der hohe Wassergehalt (85—90%) ohne große Kosten auf etwa 30% herabgemindert werden muß. Auch dann noch ist Torf ein minderwertiger Brennstoff, da der Heizwert pro kg nur 3100—3700 Kalorien beträgt. Da die Torfmoore 4% des deutschen Bodens decken, so ist das Problem ihrer rationellen Ausnutzung ein wichtiges und vielbearbeitetes, ohne daß es einstweilen gelöst wäre. Von Vorteil ist die Verwendung des Torfes in unmittelbarer Nähe der Erzeugungsgebiete, also ohne Verfrachtung. Es geschieht durch Vergasung des Rohtorfes nach Art des Generatorgas- oder des Wassergasverfahrens (s. S. 9). In so gespeisten Moorkraftwerken wird die Heizkraft des Gases in elektrische Energie umgesetzt.

Zweites Kapitel.

Erdöl, Erdwachs, Asphalt.

In den Lampen des Altertums brannten „fette Öle“ pflanzlicher oder tierischer Herkunft wie etwa Rüböl, Olivenöl oder Fischtran. Derartige Öle sind Glyzeride von Fettsäuren und chemisch verschieden von den „Mineralölen“. Unter letzteren versteht man in erster Linie die Kohlenwasserstoffgemische, die sich im Erdinnern finden, und die man **Erdöl** nennt; in weiterem Sinne rechnet man zu den Mineralölen auch Stein- und Braunkohlenteer und die daraus gewonnenen flüssigen Destillate. Ähnlich wie die Kohle durch Verwesung von Bäumen und Pflanzen, so ist das Erdöl wahrscheinlich in früheren geologischen Epochen durch massenhaftes Absterben und Faulen von Fischen und anderen kleineren Lebewesen des Wassers entstanden, wobei das Fett sich unter Bildung von azyklischen (s. S. 19) Kohlenwasserstoffen zersetzte. Letztere bilden, nach steigendem Molekulargewicht geordnet, eine lange Reihe, deren Anfangsglieder gasförmig sind (Erdgas), während die folgenden leichtsiedende Flüssigkeiten (Benzin) darstellen, bis schließlich mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül die Schwerflüssigkeit des Leuchtöls, die Viskosität der Schmieröle, die Konsistenz der Vaseline und des

Paraffins erreicht werden. Die Natur liefert alle diese Bestandteile im rohen Erdöl gemischt, und solange man noch nicht verstand, sie voneinander zu trennen, war das Erdöl kaum zu verwenden, weil beim Abbrennen in der Lampe die niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe durch die Wärme der Flamme ausgetrieben werden und mit Luft ein explosives Gemenge bilden. Durch Destillation gelingt es, die gefährlichen Bestandteile des Erdöls von den ungefährlichen zu trennen; man versuchte das schon im arabischen Mittelalter, ohne im Großen dieser Aufgabe gewachsen zu sein. Das war erst im vorigen Jahrhundert möglich. Im Jahre 1853 wurde in Lemberg Erdöl zur Gewinnung von Leuchtöl (Petroleum) destilliert, indessen war man noch auf die geringen Mengen Rohstoff angewiesen, die an einigen Orten mit den Quellen zutage treten. Eine Erdölindustrie konnte erst entstehen, nachdem 1859 Colonel DRAKE in Pennsylvanien durch maschinelle Bohrung den Weg zur Erschließung der Erdölschätze gewiesen hatte. In der Folge organisierten ROCKEFELLER in Nordamerika und die Gebrüder NOBEL (1876) in Südrußland Gewinnung und Vertrieb des Erdöls. Es handelte sich darum, den Stätten der Erdölbohrung zahlreiche Raffinerien anzugliedern, in denen durch Destillation die verschiedenen Handelswaren entstehen. In Nordamerika mußte dafür ein ausgedehntes Netz von Röhrenleitungen geschaffen werden, durch welche das rohe Erdöl unter maschinellem Druck von den Fundorten zu den Orten der Verarbeitung fließt.

Bei der ersten Operation, dem Anlegen von Bohrlöchern tritt das Erdöl manchmal springbrunnenartig zutage, weil es im Erdinnern unter dem Druck von eingeschlossenem Erdgas (Methan, CH_4) steht. Des letzteren Menge ist in Nordamerika so reichlich, daß Städte und Fabriken ihren Kraft-, Licht- und Wärmebedarf mit diesem „Naturgas“ decken. Eine derartige Gasquelle wurde 1910 bei Neuengamme-Hamburg erschlossen. Wird das Erdöl nicht durch Erdgas hochgetrieben, so muß man es aus den Bohrlöchern heraufpumpen.

Beim Destillieren des Erdöls gewinnt man: 1. Rohbenzin, welches wiederum durch Destillation in verschiedene Fraktionen zerlegt wird. Der schon bei 40—70° siedende Anteil, Petroläther genannt, wird als „Fleckwasser“ und zur Bereitung von „Aerogengas“ (Luftgas) zur Kleinbeleuchtung verwendet, wobei in besonderen Apparaten ein ohne Explosion brennendes Gemisch von Benzin und Luft erzeugt wird. Der nächsthöher (bei 60—110°) siedende Anteil des Rohbenzins, Mittelbenzin genannt, dient zum Treiben von Motoren und in der „chemischen Wäscherei“ zum Reinigen von Kleidern. Das bei 100—150° übergehende „Schwerbenzin“ braucht man zum Treiben von Lastautos und, ebenso wie zum Teil das Mittelbenzin, zum Extrahieren von Ölen aus Samen. Ein noch höher (bis 180°) siedender Anteil wird an Stelle von Terpentinöl Lacken und Firnissen beigefügt. 2. Leuchtöl, „Petroleum“, geht bei etwa 150—300°, nach Entfernen des Benzins über. 3. Gas- oder Treiböl siedet bei 300—350° und dient zum Treiben von Dieselmotoren. 4. Die Schmieröle sieden über 350°. Man destilliert sie unter verändertem Druck und in der Weise, daß wiederum eine Trennung in leicht- und schwerflüssige Öle stattfindet, je nach den sehr verschiedenen Forderungen der Maschinenindustrie. Aus der Schmierölfraktion scheidet sich beim Abkühlen als feste Masse 5. das Paraffin ab, welches man zur Herstellung von Kerzen, zum Durchtränken von Streichholzköpfen und anderen Zwecken verwendet. Durch Entfärbung der hochsiedenden Erdölfraktion mit Bleicherde (Magnesium-Aluminium-Silikat) wird 6. Vaseline erhalten.

Das rohe Erdöl ist von braunschwarzer Farbe und enthält schlechtriechende Beimengungen; die Destillate werden darum durch Verrühren mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Natronlauge, manchmal auch mit flüssigem Schwefeldioxyd gereinigt.

Der meist gebrauchte Bestandteil des Erdöls war ursprünglich das nach dem Benzin übergehende Leuchtöl. Das änderte sich, als das Auerlicht die Petroleum-

lampe zurückdrängte und als zugleich neue Verwendungszwecke für andere Teile des Destillates in den Vordergrund traten, die das Erdöl nächst Kohle und Eisenerz zu einem der wichtigsten Rohstoffe machten. In den 1870er Jahren erkannte man, daß die oben unter 4 genannten hochsiedenden Erdöldestillate den bis dahin als Schmiermitteln benutzten pflanzlichen und tierischen Ölen gleichkommen, ihnen an Beständigkeit aber überlegen sind. Seit dieser Zeit ist man von der Nähmaschine bis zur Lokomotive und bis zum Ozeandampfer abhängig vom Erdöl. Es wurde noch begehrter durch die Erfindung des Dieselmotors, der Automobile und Flugzeuge wegen des dabei gebrauchten Treiböls und Benzins, um so mehr als diese flüssigen Brennstoffe feuerungstechnisch viel besser ausgenutzt werden als Kohle. Aus diesen Gründen sind Erdöl und seine Destillate im Krieg und im Frieden unentbehrlich, und alle Nationen streben nach Landstrichen, in denen Erdöl vorkommt. Daher Englands Interesse an Syrien, Mesopotamien und Persien, Polens an Galizien, Nordamerikas an Mexiko. Daher auch bei Mangel an Erdöl die Bemühungen, Schmieröle und Treiböle aus Kohle zu gewinnen (s. S. 19).

Die Weltförderung an Erdöl ist von 0,5 Millionen Faß (1860) auf 149 Millionen Faß (1900) gestiegen und hat sich seither folgendermaßen entwickelt (Förderungsziffern in Millionen Faß)[1]:

	1913	1923
Verein. Staat. v. Amerika	248	735
Mexiko	25,7	149
Rußland	62,8	38
Persien	1,9	25
Holl. Indien	11,1	15
Rumänien	13,6	10,8
Brit. Indien	7,9	7,6
Peru	2	6,3
Polen	—	5,0

Diese Tabelle enthält die größten Erdölstriche. Man sieht die wesentliche Zunahme der Förderung in den Vereinigten Staaten, Mexiko, Persien, die Abnahme in Rußland. Mit kleineren Mengen sind vertreten: Venezuela, Argentinien, Trinidad, Japan, Ägypten, alles Länder, die, mit Ausnahme von Japan, vor dem Kriege keine oder keine nennenswerte Erdölförderung hatten. Deutschland verfügte über nur wenig eigenes Erdöl, und zwar bei Wietze in Hannover und früher im Elsaß. Die deutsche Förderung betrug 1923 nur rund 0,35 Millionen Faß.

Die nordamerikanischen und kaukasischen Erdölvorräte gehen einer baldigen Erschöpfung entgegen.

Chemisch und ihrer Entwicklung nach verwandt mit dem Erdöl sind: **Erdwachs** (Ozokerit), welches seit etwa 50 Jahren in Galizien bergmännisch gewonnen wird. Die grünschwarze Masse geht durch Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure in das gelblichweiße Zeresin über. Dieses dient als Ersatz des teueren Bienenwachses zur Herstellung von Kerzen, kosmetischen Präparaten, Bohnerwachs, Schuhcreme. — **Asphalt** (Erdpech) findet sich zum Teil auf der Oberfläche gewisser Seen (Trinidadasphaltsee in Venezuela, Totes Meer), zum Teil als bituminöser Kalkstein (bei Ragusa auf Sizilien, in den Abruzzen). Noah dichtete die Arche mit Asphalt, die Babylonier benutzten geschmolzenen Asphalt als Mörtel. Gemäß der Erfindung des schweizerischen Ingenieurs MERIAN werden die Straßen auf Unterlagen von Zementbeton mit gepulvertem und dann geschmolzenem und gestampftem Asphaltkalkstein oder mit geschmolzenem und gegossenem Asphalt belegt. Kunstasphalt (**Pech**) hinterbleibt als Rückstand bei der Destillation von Stein- und Braunkohlenteer, es hat nicht die für Straßenpflasterung notwendige Härte, wird aber für andere Zwecke, insbesondere zur Herstellung von Dachpappen gebraucht.

[1]) Wirtschaft und Statistik, Bd. 4, S. 358. 1924. — 1 Faß (die übliche Bezeichnung ist das englische Barrel) = 1,59 hl.

Drittes Kapitel.

Die Erze.

Schon mehrere Jahrtausende vor unserer Zeitrechnung kannte man Gold (etwa seit 5000 v. Chr.), Silber, Kupfer; in späterer Zeit, vielleicht drei oder zwei Jahrtausende vor Christi Geburt, wurde die Gewinnung von Zinn, Blei, Messing (Kupfer legiert mit Zink), Eisen erfunden. Dazu kamen: im klassischen Altertum das Quecksilber; nach der Völkerwanderung Antimon, Arsen, Wismut; nach 1500 Nickel, reines Zink, Platin. Die natürlichen Vereinigungen dieser Metalle mit Sauerstoff, Schwefel oder anderen nichtmetallischen Elementen oder Mineralien (Quarz, „Gangart") werden Erze genannt. Um aus ihnen die Metalle abzuscheiden, bedarf es besonderer „metallurgischer" Verfahren. Man redet auch von „Hüttenkunst" und „Verhütten", weil die Metallurgie ursprünglich in Hütten (jetzt Fabriken) bei den Bergwerken ausgeübt wurde. Die geschichtliche Reihenfolge der Metallgewinnung ist keine zufällige, sondern richtet sich im wesentlichen danach, ob die Metalle mehr oder weniger fest in den Erzen haften. Je lockerer, in chemischem Sinne, die Bindung ist, desto leichter ist sie zu lösen, desto primitiver konnte die Technik der Verhüttung sein. Darum stehen die Edelmetalle an erster Stelle, denn „edel" ist gleichbedeutend mit Mangel an chemischer Bindungsfähigkeit. Es folgen die weniger edelen Metalle, und erst durch die hochentwickelte Metallurgie des 19. Jahrhunderts war es möglich, die ganz unedlen Metalle abzuscheiden, welche in der Natur mit stärkster chemischer Verwandtschaft an andere Elemente gebunden sind. Dazu gehören Aluminium, Magnesium und Natrium, die in Erden und Salzen vorkommen (s. Kapitel IV und V). Nur das Platin steht aus noch zu erwähnenden Gründen außerhalb dieses Zusammenhanges zwischen Chemie und Wirtschaftsgeschichte.

1. Die Edelmetalle.

In ägyptischen Gräbern fand man aus **Gold** gefertigte Diademe von auserlesener Schönheit[1]), und doch hatte man zur Zeit ihrer Herstellung keine Stahlgeräte, sondern arbeitete, formte und schliff mit Werkzeugen aus Stein. Also ein künstlerischer Hochstand trotz primitivster Technik. Dem Menschen der Steinzeit war das Gold zugänglich, weil es sich als edles Metall nicht mit dem Sauerstoff der Luft oder anderen Elementen vereinigt, die den unedlen Metallen Farbe und Glanz nehmen. Infolgedessen sieht man das Gold an seinen Fundstätten, im Flußsand oder im Felsgestein glitzern und braucht es nur mechanisch davon abzutrennen. Letzteres wird durch den besonderen Umstand erleichtert, daß Gold das hohe spezifische Gewicht 19,3 hat (bezogen auf Wasser als Einheit), während z. B. Quarz (2,6), Eisen (7,8), Blei (11,4) wesentlich leichter sind. Gold ist darum in einfachster Weise dadurch abscheidbar, daß man den goldhaltigen Sand in Schüsseln mit Wasser in drehende Bewegung versetzt. Der Sand wird weggespült, das Gold sinkt großenteils zu Boden. Auch in Schaffellen fing man beim Auswaschen des Sandes die Goldflitter auf (Goldenes Vließ und Argonautenzug). Allerdings ist dieses Waschverfahren sehr unvollkommen, da sehr kleine Goldflitter, die an gröberen Gesteinsbrocken sitzen, mit letzteren abschwimmen. Weniger verlustreich als das Herauswaschen ist das Herauslösen. Dazu verwandte man im Altertum geschmolzenes Blei, seit dem 13. Jahrhundert, und zwar zum ersten Male wahrscheinlich beim böhmischen Goldbergbau, das wirksamere Quecksilber (Amalgamationsverfahren). Das Quecksilber läßt sich leicht durch Glühen wieder verflüchtigen und so vom Golde trennen. Das Verfahren wird heute noch in beträchtlichem Maße angewandt, versagt aber bei schwefelhaltigen Erzen und findet darum seine notwendige Ergänzung in dem in jedem Falle anwendbaren Zyanidverfahren.

[1]) MORGAN, J. DE: Fouilles à Dahchour. S. 131. Wien 1895. Über uralte Goldschmiedekunst siehe ferner DÖRPFELD, W.: Troja und Ilion. S. 365. Athen 1902.

Carl Wilhelm Scheele, geboren 1742 in Stralsund, Apotheker in Köping (Schweden), einer der Begründer der Chemie, entdeckte die Blausäure und fand, daß ihr Salz, das Zyankalium, Edelmetalle in Wasser löslich macht. Nachdem inzwischen Volta, Galvani, Ritter und Faraday die Gesetze der elektrischen Stromleitung und der galvanischen Abscheidung von Metallen erforscht hatten, benutzte im Jahre 1837 Elkington in Birmingham die Scheelesche Lösung zur galvanischen Vergoldung. Dadurch wurde die technische Darstellung von Zyankalium zur Notwendigkeit, und zwar gewann man es aus gelbem Blutlaugensalz, einem in alchemistischer Zeit durch Verschmelzen von tierischen Abfällen, Pottasche und Eisen erfundenen Salz.

Gelbes Blutlaugensalz ist $K_4[Fe(CN)_6]$. Durch Glühen erhielt man Zyankalium, KCN. Später traten anstatt dessen andere rationellere Verfahren zur Darstellung von Zyankalium: durch Auffangen des im rohen Leuchtgas enthaltenen Zyanwasserstoffs (HCN, Blausäure) in Form des sogenannten Zyanschlammes; aus Natriumamid; aus den Schlempegasen der Zuckerraffinerien.

Der naheliegende Gedanke, die Auflösung von Gold mit Hilfe von Zyankalium nicht nur zum Überziehen unedler Metalle mit Gold oder Silber, sondern zu dem größeren Zwecke der Goldgewinnung zu benutzen, wurde erst im Jahre 1887 von Macarthur und Forrest in die Tat umgesetzt. Das goldführende Gestein wird entweder unmittelbar oder nach vorausgegangener Amalgamation mit einer sehr verdünnten Lösung von Zyankalium oder Zyannatrium übergossen. Nach etwa 18 Stunden ist das Gold gelöst. Man trennt die Lösung von dem Gestein und bringt das Gold durch Zugabe von Zink zur Ausscheidung.

Die betreffenden Reaktionsgleichungen sind:

$$4\,Au + 8\,KCN + 2\,H_2O + O_2 = 4\,K[Au(CN)_2] + 4\,KOH.$$

Die Auflösung erfolgt also unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes.

$$2\,K[Au(CN)_2] + Zn = K_2[Zn(CN)_4] + 2\,Au.$$

Die Zyanidlaugerei hat wesentlich zur Erhöhung der Goldproduktion beigetragen.

Im Altertum waren viele Flüsse Europas goldreich. Cäsar zog des Goldes wegen nach Gallien. Vom 10. bis 15. Jahrhundert lieferte Böhmen die größten Goldmengen. Kolumbus und seine Nachfolger erschlossen und raubten die Reichtümer in Mittel- und Südamerika. 1848 fand man das erste Gold in Kalifornien, 1851 in Australien, 1880 in Indien, 1885 in Transvaal.

Die Jahreserzeugung[1]) betrug (in t) 5,8 im Jahre 1500 und stieg auf 17,8 (1800), 155 (1881), 692 (193). Von der Erzeugung des Jahres 1922[1]) (480 t) kamen 51,8 % aus Afrika (besonders der südafrikanischen Union), 15,3 % aus den Vereinigten Staaten, 8,1 % aus Kanada, 4,8 % aus Mexiko, 5,9 % aus Australien.

Seit den 1870er Jahren beschäftigt man sich mit der Möglichkeit der Gewinnung von Gold aus Meerwasser. Sicherlich ist es darin vorhanden, aber in solcher Verdünnung (5—11 mg pro t), daß eine lohnende Aufarbeitung sehr schwierig ist. Trotzdem sind derartige Versuche nicht aussichtslos und könnten dermaleinst das Meer zu einer ergiebigeren Goldquelle machen, als es das Land ist.

Auch das **Silber** gehört zu den ältesten Metallen der Wirtschaftsgeschichte. Teils kommt es gediegen vor, teils an Schwefel und anderen Elemente gebunden in Silberglanz und Fahlerz. 0,01—1 % findet sich im Bleiglanz (Schwefelblei), dem wichtigsten Bleierz. Daraus stammen die Hauptmengen Silber. Das wesentlichste Verfahren der Silbergewinnung ist darum mit der Gewinnung von Blei verknüpft. Nach Entfernung des Schwefels hinterbleibt das „Werkblei", und in ihm das Silber. Über das geschmolzene Rohmetall wird Luft geblasen. Durch diese sogenannte Treibarbeit geht das Blei in Bleioxyd über, welches man aus einer Öffnung des Ofens abfließen läßt. Das Silber, als edles Metall, verbindet sich nicht mit dem Luftsauerstoff und bleibt darum rein zurück. Dieses Jahrtausende alte Verfahren hat den Nachteil, daß man Bleioxyd durch Glühen mit Koks (früher Holzkohle) wieder

---

[1]) Wirtschaft und Statistik. Bd. 4, S. 258. 1924. Daselbst auch für Silber.

in Blei überführen muß. Man entsilbert darum seit 1850 (PARKES) das geschmolzene Werkblei meistens in anderer Weise, nämlich durch Einbringen einer kleinen Menge Zink. Das Zink entzieht dem Blei das Silber, schwimmt mit diesem als abschöpfbarer Schaum oben auf und wird durch Destillation vom Silber getrennt.

Nach dem 1557 in Mexiko eingeführten Verfahren kann man Silbererze durch Amalgamieren mit Quecksilber aufarbeiten, was in Mittel- und Südamerika von Bedeutung war, weil dort die Holzkohle für die Treibarbeit nicht ausreichte. Seit 1906 wird, ebenso wie beim Golde, die Amalgamation mit der Zyanidlaugerei verbunden.

Die bedeutendsten Silberbergwerke des Altertums lagen in Spanien, die des frühen Mittelalters in Sachsen (Freiberg) und Böhmen (Joachimsthal). Als bei weitem ergiebiger erwiesen sich die Silbergruben in Mexiko, Peru und Bolivien. Dazu kamen reiche Silbererzfunde in den Vereinigten Staaten (1859), Australien (1885), Kanada (1904).

Im Jahre 1922 betrug die Welterzeugung 6642 t, davon entfielen 38% auf Mexiko, 26,3% auf die Vereinigten Staaten, 8,7% auf Kanada, 11,7 auf Mittel- und Südamerika, 5,5 auf Australien, 1,7 auf Deutschland.

Gold war 10—11mal soviel wert wie die gleiche Gewichtsmenge Silber im Jahre 1500, 39,71 (1915) und 29,17mal soviel im November 1924. Stets also schätzte man Gold wesentlich höher als Silber, und zwar nicht nur wegen des prachtvoll gelben Glanzes, sondern auch weil Gold noch edler ist als Silber: Gold bleibt unverändert blank, während Silber durch die Spuren von Schwefelverbindungen in der Luft bewohnter Räume geschwärzt wird.

Das Rohgold der Natur ist fast immer silberhaltig, und umgekehrt enthalten viele Silbererze Gold. Infolgedessen befand sich in den Goldmünzen des Altertums und frühen Mittelalters Silber, sie waren also weniger wert, als sie es hätten sein sollen; andererseits enthielten die Silbermünzen Gold, welches nicht dorthin gehörte. Die Frage der Scheidung des Goldes vom Silber war also von jeher wirtschaftlich bedeutsam, und bei der großen Schwierigkeit der experimentellen Lösung ist es erstaunlich, wie scharf man schon im alten Ägypten die Aufgabe erkannt hatte, und wie geschickt man sie zu lösen versuchte, indem man das rohe Edelmetall mit Schwefel verschmolz und so das weniger edle Silber in eine, wenn auch unvollkommen vom Golde abtrennbare Verbindung zwang. Seither hat man sich durch die Jahrtausende hindurch mit der Gold- und Silberscheidung abgemüht. Erst nachdem in byzantinischer Zeit die Salpetersäure entdeckt, und nachdem gefunden worden war, daß sie wohl Silber, nicht aber Gold auflöst, bestand die Möglichkeit einer besseren Scheidung. Sie wurde, soviel bekannt, seit etwa 1400 in Paris und in Venedig ausgeübt und gab Gold von 998/1000 Feingehalt. Billiger ist die Scheidung mit konzentrierter Schwefelsäure („Affination", 1802 von D'ARCET erfunden), aber chemisch rein ist das so gewonnene Gold nicht, es mußte in „Königswasser", einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure gelöst und durch Eisenvitriol wieder ausgefällt werden. Erst im Jahre 1885 wurde von MÖBIUS das Verfahren erfunden, welches rasch und billig eine vollkommene Trennung der Edelmetalle erlaubt: die elektrolytische Scheidung. Sie wurde zuerst in Amerika ausgeführt, dann von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M. Das Verfahren ist im Prinzip dasselbe wie das von ELKINGTON, wobei das Edelmetall als Elektrode in einen elektrischen Stromkreis geschaltet wird und durch die Flüssigkeit hindurch zum entgegengesetzten Pol wandert. Während aber bei der galvanischen Vergoldung und Versilberung in einer Lösung von Zyankalium beide Metalle vom Strome befördert und abgeschieden werden, findet nur eine Wanderung des Silbers statt, wenn die Flüssigkeit nicht Zyankalium, sondern Salpetersäure enthält. Das Gold fällt als „Anodenschlamm" zu Boden. Silber von 999,5—999,8 tausendstel Feingehalt scheidet sich auf der Kathode ab. Als Deutschland 1873 zur Goldwährung

überging, vergrößerte das Reich seinen Goldbestand, indem es die Silbertaler einzog und in Frankfurt entgolden ließ. Läßt man die Elektrolyse nicht in Salpetersäure, sondern in Salzsäure vonstatten gehen (WOHLWILL 1896), so scheidet sich umgekehrt fast reines Gold (999,8—1000 tausendstel Feingehalt) an der Kathode ab, und das Silber geht in den Anodenschlamm. Der elektrische Strom bewirkt also eine ideale Trennung, und seine Anwendung bedeutet die Lösung eines Problems, um das sich die Münztechniker seit Jahrtausenden bemühten.

Ebenso wie Gold und Silber voneinander lassen sich auch andere Metalle, die ihnen durch Natur oder Technik beigemischt sind (Kupfer, Platin, Blei, Eisen usw.) durch Elektrolyse abtrennen. Dieses Verfahren ist durch den Krieg besonders für Deutschland bedeutungsvoll geworden, weil große Mengen goldener und silberner Familiengeräte auf den Markt gekommen sind und der Scheidung unterworfen werden müssen. Derartige Geräte, ebenso wie auch Münzen und Schmuckstücke bestehen niemals aus reinem Silber oder Gold, weil diese Metalle in reinem Zustand zu weich sind und sich rasch abnutzen würden. Man härtet durch Legieren mit Kupfer. Die Gold- und Silbermünzen der meisten Staaten enthalten 10% Kupfer. Gewöhnlicher Goldschmuck hat etwa $^{585}/_{1000}$ Feingehalt.

Reines Gold dient zum Vergolden von Porzellan und zum Färben von Glas, in dessen Schmelzfluß es sich mit prachtvoll roter Farbe löst. Silber wird durch Lösen in Salpetersäure in das im Mittelalter erfundene Silbernitrat („Höllenstein") übergeführt, woraus sich leicht das lichtempfindliche Chorsilber herstellen läßt. Auf dessen Anwendung beruht die Photographie, indem sich an den belichteten Stellen des mit Chlorsilber überzogenen Papiers Silber niederschlägt. Die Kinoindustrie verbraucht deshalb große Silbermengen.

Von der Weltproduktion (s. o.) wurden im Jahre 1922 schätzungsweise 151,9 t Gold und 1862 t Silber für industrielle Zwecke verwendet. — (Wirtsch. u. Stat. a. a. O.). —

Das **Platin** ist zwar ein sehr edles Metall, das als solches in der Natur vorkommt, wurde aber, ungleich dem Gold und Silber erst spät entdeckt, weil es unscheinbar grauweiß aussieht und wenig verbreitet ist. Im Jahre 1736 fand man es zusammen mit Gold in Kolumbien, ohne seinen Wert zu erkennen. 1819 wurde Platin im Ural gefunden. Rußland lieferte 4886 kg, entsprechend rund 90% der Welterzeugung im Jahre 1913. Im Jahre 1922 kamen nur 700 kg aus Rußland, dagegen 1151 kg aus Kolumbien, fernere kleine Mengen aus Australien, den Vereinigten Staaten und Kanada[1]). Neuerdings sind reichhaltige Lager in Transvaal entdeckt worden. Der Preis ist von 700 M. pro kg (1870) auf 7000 M. (1914) und 14000 M. (1923) gestiegen.

Platin wird aus dem Flußsand ausgewaschen und läßt sich nicht wie Gold und Silber herauslösen. Das Rohmetall enthält neben rund 80% Platin noch andere edle Metalle (Palladium, Iridium, Rhodium, Gold) und wird durch Lösen in Königswasser und Ausfällen des Platins mit Salmiak auf reines Platin verarbeitet. Platin schmilzt erst bei 1775°, während die Schmelzpunkte anderer Metalle viel niedriger liegen (für reines Eisen bei 1528°, Gußeisen bei 1130°, Kupfer 1083°, Nickel 1484°, Gold 1063°, Silber 960°). Es ist ferner beständig gegen Säuren. Daher die Unentbehrlichkeit des Platins für Tiegel und Schalen beim chemischen Arbeiten mit starken Säuren und bei sehr hohen Temperaturen. Platin spielt eine besondere Rolle als „Kontaktsubstanz" bei der Herstellung von Schwefelsäure. Die Hauptmenge des Platins verbraucht das Juweliergewerbe, in zweiter Reihe kommt die Elektroindustrie, der Rest verteilt sich auf Chemie und zahnärztliche Praxis.

2. Die Erze von Kupfer, Zinn, Blei, Quecksilber, Zink, Nickel, Aluminium.

Seit dem 5. vorchristlichen Jahrtausend gewannen die Ägypter **Kupfer** aus den Erzen des Sinai. Die wirtschaftlich wichtigsten Kupfererze (Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz) enthalten Eisen, Schwefel und Kupfer, von letzterem

[1]) Wirtschaft und Statistik. Bd. 4, S. 162. 1924.

meist nicht mehr als 2%. Um das Eisen zu entfernen, röstet man das Erz nur so weit, daß ein Teil des Schwefels verbrennt. Der so entstehende „Kupferstein" besteht hauptsächlich aus einer Verbindung von Schwefel und Kupfer, während die Hauptmenge des Eisens gebunden an Sauerstoff (und Kieselsäure) in der Schlacke bleibt. Durch Rösten des Kupfersteins tritt Sauerstoff an die Stelle des Schwefels. Wird jetzt mit Koks verschmolzen, so bindet der Kohlenstoff den Sauerstoff, und man erhält das Kupfer. Seit 1880 wird, hauptsächlich in Amerika, der geschmolzene Kupferstein einfach durch Einblasen von Luft verarbeitet (Konverterprozeß, äußerlich dem Bessemerverfahren, s. bei Eisen, nachgebildet); das Konverterkupfer macht etwa $^2/_3$ der Weltproduktion aus.

Kupferstein ist $Cu_2S \,.\, FeS$. Im Konverter finden folgende Reaktionen statt:

$$Cu_2S.FeS + 3\,O_2 = Cu_2O + FeO + 2\,SO_2$$
$$2\,Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2\,.$$

Da Kupfer ein halbedles Metall ist, also Schwefel und Sauerstoff relativ leicht fahren läßt, so gelang die Verhüttung von Kupfererzen schon mit den unvollkommenen Feuerungsmitteln der alten Zeit, so weit man nicht Kupfer gediegen vorfand. Man fertigte daraus Waffen und Geräte, bediente sich indessen dabei meist nicht nur des Kupfers, da dieses nicht hart genug ist, vielmehr verstand man seit etwa 3000 v. Chr. durch Zusammenschmelzen (Legieren) von etwa 94 Teilen Kupfer mit etwa 6 Teilen Zinn die härtere Bronze herzustellen. Das Wort stammt angeblich vom alten Brundisium (Brindisi), woselbst gute Bronze gemacht wurde. Bronze hat in der Waffentechnik bis in das vorige Jahrhundert als Kanonenbronze eine Rolle gespielt, wurde dagegen in der Herstellung anderer Waffen und Geräte schon vor Jahrtausenden durch das Eisen abgelöst. Der Bronze ist im wesentlichen das Gebiet des Kunstgusses verblieben. Bronzestatuen überziehen sich unter der Einwirkung der Luft mit der schön grünen Patina (basisch kohlensaures Kupfer). Eine andere wertvolle, seit dem Altertum bekannte Legierung ist das Messing, bestehend aus 65—70% Kupfer und 35—30% Zink. Man erhielt es durch Verhüttung des zinkhaltigen zyprischen Kupfererzes, ohne das Zink in reinem Zustande zu kennen. Messing, das heute aus Kupfer und Zink hergestellt wird, ist härter und billiger als Kupfer und ebenso wie Bronze leicht gießbar, während reines Kupfer sich nur schlecht gießen läßt.

Während in früheren Zeiten Bronze und Messing unentbehrliche Gußmassen waren, sind sie seit dem Mittelalter durch Erfindung des Gußeisens und seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts durch KRUPPs Gußstahl zurückgedrängt worden. Umgekehrt begann im vorigen Jahrhundert die Rolle des in früherer Zeit als Fertigware nicht verwendbaren reinen Kupfers (Raffinadkupfer) durch die Einführung kupferner Destillationsapparate (für Spiritus, PISTORIUS 1817), durch die Verwendung kupferner Heizröhren für Lokomotiven (STEPHENSON 1829), durch die Erfindung der Dynamomaschine (W. v. SIEMENS 1866). In diesen und ähnlichen Fällen beruht die Unentbehrlichkeit des Kupfers entweder auf seiner vorzüglichen Leitfähigkeit für Wärme, derzufolge die Hitze der Feuerung mit geringen Verlusten auf die zu heizende Flüssigkeit übergeht, oder auf der ebenso hervorragenden Leitfähigkeit für die Elektrizität. Das relative Wärmeleitungsvermögen ist, wenn man es bei Kupfer gleich 1 setzt, für Silber 1,38, für Zink 0,27, für Zinn 0,2, für Eisen 0,17, für Blei 0,11. Die elektrische Leitfähigkeit bezogen auf Quecksilber als Einheit ist für Silber 71, für Kupfer 67, für Zink 18, für Eisen 11, für Zinn 8, für Blei 5. Also nur das Silber ist dem Kupfer überlegen. Alle gewöhnlichen Gebrauchsmetalle leiten Wärme und Elektrizität viel weniger gut als es bei Kupfer der Fall ist. Infolgedessen setzen schon kleine Beimengungen anderer Metalle die Leitfähigkeiten des Kupfers herab, und das ist der Grund, weshalb nicht Kupfer schlechtweg, sondern ein fast chemisch reines Kupfer von der Technik verlangt wird. Die Reinigung des Kupfers fand ursprünglich auf gewöhnlichem metallurgischen Wege durch

Umschmelzen statt, indessen ist das so erhaltene Raffinadkupfer 99,5—99,8-prozentig, was für elektrische Zwecke nicht ausreicht. Seit 1880 stellt man chemisch reines Elektrolytkupfer nach demselben Prinzip dar wie bei der Gold-Silberscheidung (s. S. 25). Dabei werden auch die im Kupfer oftmals anwesenden kleinen Silber- und Goldmengen erhalten. Man elektrolysiert in schwefelsaurer Lösung. Die Edelmetalle gehen in den Anodenschlamm. Mehr als $^2/_3$ der Kupfer-Welterzeugung wird elektrolytisch gereinigt. Die Hauptmenge davon verwendet die Elektroindustrie.

Durch Auflösen von Kupfer in Schwefelsäure entsteht das Kupfervitriol. Man verwendet es unter anderem zusammen mit Kalk („Bordelaiser Brühe") zum Bespritzen der Reben, um diese vor Schädlingen zu schützen. Dem gleichen Zwecke dient das arsenigsaure Kupfer („Schweinfurter Grün").

Die Welthüttenproduktion[1]) an Kupfer betrug (in 1000 t) 893 im Jahre 1922, davon kamen allein auf die Vereinigten Staaten 516, 192 auf das übrige Amerika, 81 auf Europa, darunter ist Deutschland mit 32, Großbritannien mit 18,7, Spanien mit 10. Nur etwa die Hälfte des in deutschen Hüttenwerken gewonnenen Kupfers stammt aus deutschem Erz (Mansfelder Kupferschiefer). Der deutsche Kupferverbrauch (1922) betrug 148,1 und wurde hauptsächlich durch Einfuhr aus den Vereinigten Staaten gedeckt. —

Das **Zinn** kommt in Verbindung mit Sauerstoff als Zinnstein vor. Die Verwandtschaft zum Sauerstoff ist zwar größer als beim Kupfer, aber immerhin so gering, daß durch Verschmelzen des Erzes mit Kohle bei einer Temperatur von etwa 1100° der Sauerstoff auf den Kohlenstoff übergeht, und das Metall frei wird.

Zinnstein ist SnO_2. Mit glühendem Kohlenstoff erfolgt die Reaktion

$$SnO_2 + 2\,C = Sn + 2\,CO.$$

Das entstehende Kohlenoxyd entweicht gasförmig. Das geschmolzene Zinn sammelt sich am Boden des Ofens. Der Vorgang ist typisch für die Gewinnung nicht edler Metalle und beruht darauf, daß das Metalloxyd reduziert wird, d. h. der Kohlenstoff nimmt ihm den Sauerstoff.

Mit der Entdeckung des Zinns und seiner Legierung mit Kupfer begann die Ablösung der Steinzeit durch das Zeitalter der Bronze, und zwar, soviel man weiß, gegen 3000 v. Chr. in Ägypten und Babylon, gegen 2000 in Mitteleuropa. Das Zinn kam ursprünglich wahrscheinlich aus Indien, dann seit dem 5. vorchristlichen Jahrhundert durch phönizische Vermittlung aus Südengland. Die britischen Zinngruben waren im Mittelalter die ergiebigsten und lieferten im 16. Jahrhundert jährlich durchschnittlich 6800 t. Nachdem aber im Jahre 1777 die Holländisch-Ostindische Kompanie sich den Bezug des hinterindischen Banka-Zinns gesichert hatte, ging die britische Erzeugung zurück (1800 nur noch etwa 500 t), und heute ist die hinterindische Zinnproduktion die bei weitem größte. Seit 1872 kommt Zinn aus Australien, seit 1883 in bedeutenden Mengen aus Bolivien.

Als das Eisen im täglichen Gebrauch an die Stelle der Bronze trat, verblieben dem Zinn dennoch große Verwendungsgebiete, weil es zwei wertvolle Eigenschaften hat: es ist leicht schmelzbar und gießbar (Schmelzpunkt 231°), und es ist ein halbedles Metall, rostet infolgedessen nicht. Aus diesen Gründen dient es seit der im 7. Jahrhundert v. Chr. auf der griechischen Insel Chios erfolgten Erfindung des Lötens in Legierung mit Blei als leicht flüssiges Lotmetall; vor allem aber führten die genannten Eigenschaften zur Herstellung von zinnernem Tafelgeschirr. Diese Technik wurde erst durch die mittelalterliche Keramik zurückgedrängt, insbesondere durch das spanisch-maurische Steingut, das deutsche Steinzeug, und seit 1710 durch das Meißner Porzellan; dazu kam die Erzeugung billiger Glasgeschirre unter dem Einfluß der Erfindung der künstlichen Soda (1789). Dafür eroberte sich das Zinn seit dem 15. Jahrhundert ein neues Gebiet: die Herstellung von Weißblech, bestehend im Eintauchen von Eisenblech in geschmolzenes Zinn. Das unedle, dem Rosten ausgesetzte Eisen erhält dadurch einen dünnen

[1]) Statistische Zusammenstellung der Metallgesellschaft, Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft. Frankfurt a. M. 1923.

schützenden Überzug des edleren Metalles. Die 1809 von F. Appert in Paris begründete Konservenindustrie beruht auf der Sterilisierung tierischer und pflanzlicher Nährstoffe durch Erhitzen in verlöteten Weißblechbüchsen. Ihnen als reinlicher Verpackungsstoff wesensgleich ist gewalztes, mit wenig Blei legiertes Zinn, das zum Einwickeln von Chokolade usw. dienende Stanniol. Die Hauptmenge allen Zinns dient zur Herstellung von Weißblech. Das Entzinnen der Weißblechabfälle ist wegen des relativ hohen Preises des Zinnes von Wichtigkeit und geschieht mit Hilfe von Chlorgas, welches das Zinn in ein wasserlösliches Salz, das Zinnchlorid überführt. Dieses wird nicht wieder auf Zinn verarbeitet, sondern dient leider zum Beschweren von Seide (s. daselbst). —

Blei findet sich hauptsächlich an Schwefel gebunden im Bleiganz, PbS. Durch Rösten wird der Schwefel ausgetrieben, und das Blei an Sauerstoff gebunden, welch letzterer dann durch Glühen mit Koks entfernt wird. Etwa vorhandenes Silber gewinnt man durch das schon erwähnte Verfahren von Parkes (s. S. 25). Die Abtrennung des Bleis von Schwefel und Sauerstoff erfordert keine metallurgisch starke Feuerung und gelang deshalb schon im 3. Jahrtausend v. Chr. Kleinasiatische Gruben, die attischen Bergwerke von Laurion, die britischen und spanischen Gewinnungsstätten der Römer lieferten Blei und Silber. Der niedrige Schmelzpunkt (327^0) und die Dehnbarkeit des Bleis gestatteten die Formung von Röhren. Man verwandte es ferner zum Extrahieren des Goldes aus dem Muttergestein und zur Herstellung von Bleiweiß, einem Pigment, das trotz seiner Giftigkeit als Anstrichfarbe seit dem Altertum unentbehrlich geblieben ist, weil es das Licht vollkommen reflektiert und darum rein weiß erscheint. Das Bleiweiß wird darin von keinem der anderen weißen „Mineralfarben" (Kreide, Zinkweiß, Lithopon) übertroffen, es ist wetterfest und haftet, mit wenig Leinöl verrieben, vortrefflich. Bleiweiß ist basisch kohlensaures Blei, $Pb(OH)_2 \cdot 2\,PbCO_3$ und entsteht beim Einhängen von Bleiplatten in Essigdämpfe und stark kohlensäurehaltige Luft. Dieses uralte Gewinnungsverfahren ist in Einzelheiten vervollkommnet worden, im Prinzip aber unverändert geblieben. Nach Ost[1]) werden $20\,^0/_0$ der gesamten Bleierzeugung auf Bleiweiß verarbeitet. Ebenfalls aus dem Altertum stammt das Verfahren der Darstellung der durch Deckkraft und Haltbarkeit ausgezeichneten roten Mennige, einer der Verbindungen, welche Blei mit Sauerstoff eingeht (Pb_3O_4), erhältlich durch Erhitzen von Bleiweiß oder von Bleiglätte (PbO) im Luftstrom.

Neue Verwendungsarten des Bleies brachten Mittelalter und Neuzeit: Zuerst, nach Erfindung der Feuerwaffen, das Gießen von Geschossen, wozu Blei als schweres, leicht schmelzendes und billiges Metall besonders geeignet war; dann das Gießen von Bleilettern (Blei mit etwas Zinn und Antimon) für den Buchdruck; im 17. Jahrhundert in England das stark lichtbrechende und darum für die Optik wichtige Bleiglas (s. bei Glas); im 18. Jahrhundert, ebenfalls in England, die Konstruktion von Bleikammern zur Fabrikation von Schwefelsäure, weil Blei von dieser Säure nicht angegriffen wird; und schließlich im Jahre 1860 die Erfindung des Bleiakkumulators durch Gaston Planté, welche darauf beruht, daß zwei in Schwefelsäure tauchende Bleiplatten durch Einschaltung in einem elektrischen Stromkreis elektrische Energie in chemische Energie verwandeln, die aufgespeichert bleibt und nach Bedarf rückwärts wieder in elektrische Energie verwandelt werden kann.

Für das Blei haben sich also, wie für kein anderes Metall, im Laufe der Jahrtausende immer neue und bleibende Arten der Verwendung gefunden.

Die Welterzeugung[2]) betrug (in 1000 t) 1084 im Jahre 1922, davon erbrachten die Vereinigten Staaten 450, Mexiko 120, Spanien 110, Australien 104, Deutschland 72. Das deutsche Blei liegt im Erzgebirge, im Harz, in Oberschlesien und im Rheinland. Der deutsche Bedarf betrug

[1]) Chemische Technologie.

[2]) Metallgesellschaft usw. a. a. O.

150000 t (1922), mußte also großenteils durch Einfuhr gedeckt werden. Durch den Krieg hat Deutschland 26,2 % seiner Bleierze an Polen verloren.

Auch das **Quecksilber** gehört zu den Metallen, welche das Altertum kannte. Es wurde aus spanischem Zinnober (Schwefelquecksilber, HgS) durch Glühen gewonnen. Der Schwefel verbrennt, das Quecksilber verdampft und schlägt sich beim Abkühlen in Tröpfchen nieder.

$HgS + O_2 = Hg + SO_2$. Nach diesem alten Verfahren arbeitet man im Prinzip noch heute. Das Quecksilber wird in glasierten Steinzeugrohren aufgefangen.

Man kannte auch die Eigenschaft des Quecksilbers, Gold aufzulösen, und vergoldete mit derartigem Amalgam Silber und Kupfer, indem man das Quecksilber durch Erhitzen wieder entfernte. Mit Zinnamalgam wurden Spiegel belegt. Die Araber verwandten Quecksilber in Salbenform gegen Aussatz, und nachdem die Alchemisten eine Chlorverbindung des Quecksilbers, das Sublimat erfunden hatten, bekämpfte man, in richtiger Vorausahnung unserer heutigen Antisepsis, den Aussatz mit Sublimatwaschungen. Der Bedarf an Quecksilbersalbe stieg, nachdem die Mannschaft des Kolumbus die Syphilis von Amerika nach Europa gebracht hatte. THEOPHRASTUS PARACELSUS (1493—1541), Arzt in Basel, erkannte die überragende Bedeutung derartiger, noch heute unserem Arzneischatz angehöriger Chemikalien und verfocht ihre Anwendung im Gegensatz zu der bis dahin herrschenden Schule des Römers GALENUS (geb. 131 n. Chr.), welcher nur mit Kräutern heilen wollte. Man kann sagen, daß PARACELSUS die heutige chemisch-pharmazeutische Industrie vorbereitete.

Ein gesteigerter Bedarf an Quecksilber setzte seit Ende des 16. Jahrhunderts durch Erfindung der Almagamation bei der Gewinnung von Silber und Gold ein (s. daselbst). Der Reichtum der FUGGER und nachmals der ROTHSCHILD beruhte zum Teil auf dem Besitz der spanischen Quecksilbergruben. Die Neuzeit brachte die Verwendung des aus Quecksilber, Alkohol und Salpetersäure hergestellten Knallquecksilbers zum Füllen von Zündhütchen (J. EGG 1815) und die Erkennung der „katalytischen Wirkung“ des Quecksilbers, d. h. die Fähigkeit des Metalles, chemische Reaktionen zwischen Stoffen zu vermitteln, welche sonst reaktionsträge sind. Hierauf beruht eine entscheidende Phase in der Darstellung von künstlichem Indigo (Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäure), ferner die Gewinnung von Karbidsprit.

Die Quecksilberweltproduktion[1]) betrug 3300 t im Jahre 1922, davon kamen 1605 aus Oberitalien (einschließlich der ehemalig österreichischen Erzeugung), 1136 aus Spanien, das übrige aus Kalifornien, Texas und Mexiko. —

Das **Zink** ist in der Natur meistens ebenso wie Quecksilber an Schwefel gebunden (ZnS, Zinkblende). Von Bedeutung ist ferner Galmei (Zinkspat, $ZnCO_3$). Die Griechen und Römer wußten, daß letzteres Erz, zusammen mit Kupfererz verhüttet, Messing gibt, aber das Zink entging ihrer Beobachtung, weil es beim Verhütten der Erze in gewöhnlichen metallurgischen Öfen bei Abwesenheit von Kupfer zu Zinkoxyd verbrennt und in Form eines weißen Rauches verschwindet. Erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts überwand man diese Schwierigkeit durch Bau besonderer Öfen.

Zinkblende und Galmei werden geröstet, wobei nach den Reaktionen

$$ZnS + 3\,O = ZnO + SO_2$$
$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2$$

Zinkoxyd, ZnO, entsteht. Letzteres mischt man in geschlossenen länglichen Tongefäßen (Muffeln) mit Koks. Die Muffeln werden von außen mit Generatorgas geheizt. Das nach der Gleichung

$$ZnO + C = Zn + CO$$

frei werdende Zink destilliert bei 930° in Ton- und Blechgefäße, welche luftdicht an die Muffeln angeschlossen sind und durch die Außenluft gekühlt werden.

---

[1]) Technik und Wirtschaft. Bd. IV, S. 454, 1924.

Obgleich Zink ein unedles Metall ist, so benutzt man es dennoch in größtem Maßstabe zum Veredeln von Eisen, indem man dieses in geschmolzenes Zink taucht. Das so erhaltene Zinkblech überzieht sich an der Luft mit einer Schicht von Zinkoxyd und Zinkkarbonat, aber diese weiße Rostschicht haftet an der Oberfläche und schützt das darunter liegende Metall. Aus demselben Grunde ist gewalztes Zink (Walzblech) wetterbeständig. Daher die Verwendung von Zinkblech zum Decken von Dächern, zur Herstellung von Eisschränken, Eimern usw. Eine zinkhaltige weiße Anstrichfarbe ist das Lithopon.

Die gesamte Bergwerksproduktion[1]) an Zink betrug 1922 (in 1000 t) 840. Davon kamen aus den Vereinigten Staaten 401, aus Australien 162, aus Deutschland 100. Deutschland hat durch den Krieg 68,3% seiner Zinkerze im Osten und Westen des Reiches verloren.

Nickel hat man in alten Baktermünzen gefunden, und im 17. Jahrhundert kam eine chemische Legierung von Nickel, Kupfer und Zink („Packfong") nach Europa. Aber erst als man 1754 in Schweden Nickel als Element entdeckt hatte, und 1823 in Deutschland die Herstellung von Packfong („Weißkupfer", „Neusilber") begann, erfolgte eine Verhüttung der schwedischen, sächsischen und nordamerikanischen Nickelerze. Im Jahre 1850 wurden in der Schweiz die ersten „Nickelmünzen", bestehend aus Kupfer mit 10% Nickel, hergestellt, 1857 in den Ver. Staaten, 1873 in Deutschland (25% Nickel). Der dadurch gesteigerte Nickelbedarf wurde durch die Ausbeutung der großen Erzlager in Neukaledonien (seit 1876) und Kanada (seit 1883) befriedigt. Die wichtigsten Nickelerze sind: Garnierit (nach dem Entdecker der neukaledonischen Lager benannt) mit 7—8% Nickel neben viel Kieselsäure, Magnesia, Eisenoxyd und Tonerde; die kanadischen Magnetkiese mit nur etwa 3% Nickel neben viel Schwefeleisen. Ähnlich wie bei der Überführung der Kupfererze in Kupferstein findet ein Anreichern des Nickels durch Bindung an Schwefel statt. In dem so erhaltenen „Konzentrationsstein" tritt beim Rösten Sauerstoff an Stelle von Schwefel, und ersteren entfernt man durch Glühen mit Kohle.

Nickel verleiht den Metallen, mit denen es legiert ist, Härte, Zähigkeit, Rostbeständigkeit. Am wichtigsten ist das bei KRUPPS Nickelstahl (1891). Noch zäher ist ein Nickel-Chrom-Stahl (4% Nickel, 1,75% Chrom, letzteres aus caledonischem Chromeisenstein gewonnen). Die Stahlfabrikation verbraucht die Hauptmenge des Nickels. Nickelgeschirre werden hergestellt, seit FLEITMANN (1878) gefunden hat, daß Nickel durch Zusatz von wenig Magnesium schweißbar und schmiedbar wird. Seit einigen Jahren ist Nickel bei der Darstellung von Tetralin aus Naphthalin und bei der Gewinnung harter Fette aus Tranen wichtig geworden. In beiden Fällen wird Wasserstoff angelagert, wobei, ähnlich wie bei anderen Reaktionen Platin und Quecksilber, Nickel katalytisch als Kontaktsubstanz den Wasserstoff aktiviert.

Die Weltproduktion[2]) an Nickel betrug 24100 t (1920), davon kamen 19200 t aus den Ver. Staaten und Kanada. —

Abweichend von den vorgenannten Metallen haftet das **Aluminium** in der Tonerde (A_2lO_3) derartig fest am Sauerstoff, daß es nach dem alten hüttenmännischen Verfahren des Glühens mit Kohle nicht davon zu trennen ist. Erst auf einem verwickelten chemischen Umwege konnte das Aluminium im Jahre 1827 von Prof. WÖHLER (Göttingen) entdeckt werden, aber trotz des großen Interesses, das man dem neuen Metall wegen seines Silberglanzes und seiner Leichtigkeit (spez. Gewicht 2,7) entgegenbrachte, blieben die besonders von NAPOLEON III. geförderten Versuche zur technischen Darstellung erfolglos, bis das stärkste chemische Verfahren erfunden war: Abscheidung des Metalles in der Hitze des elektrischen Flammenbogens. In einem aus Graphit geformten „elektrischen Ofen" erreicht man Temperaturen von 3000° und darüber, entsprechend un-

[1]) Siehe Metallgesellschaft usw. a. a. O.
[2]) Siehe Metallgesellschaft usw. a. a. O.

gefähr dem Doppelten des Wärmegrades in den gewöhnlichen metallurgischen Öfen. Infolgedessen geraten Massen in Fluß, welche für die alte Hüttenkunst unschmelzbar waren, und gleichzeitig trennt im Falle der Tonerde der Strom das Aluminium vom Sauerstoff. Letztere entweicht am positiven Pol, das Metall scheidet sich am negativen ab. Die technische Ausführung dieses im Laboratorium seit 1854 (Prof. BUNSEN, Heidelberg) bekannten Verfahren lag nahe, nachdem in den 1870er Jahren die elektrische Bogenlampe eingeführt worden war, und wurde 1888 bei Neuhausen mit der aus dem Rheinfall gewonnenen elektrischen Energie durchgeführt. GOLDSCHMIDTs Thermitverfahren schuf die erste bleibende Verwendung des Aluminiums: dieses Metall scheidet bei Weißglut Metalle, wie z. B. Chrom, aus ihren Sauerstoffverbindungen ab, die durch Glühen mit Kohle nur schwer erhältlich sind; mit einem entzündeten Gemisch von Eisenoxyd und Aluminiumpulver schweißt man gebrochene Schienen auf freier Strecke („Aluminothermie"). Geschmolzener Stahl wird durch Zusatz von Aluminium von Sauerstoffeinschlüssen befreit. Alle diese Reaktionen beruhen auf der großen Verwandtschaft des Aluminiums zum Sauerstoff. Wegen seines geringen spec. Gewichtes braucht man Aluminium für Luftschiffe, Kraftwagenteile, Feldflaschen. In Legierung mit Kupfer, Magnesium, Zink und Mangan erhält Aluminium wertvolle Eigenschaften in bezug auf elektrische Leitfähigkeit, Härte, Dehnbarkeit, so daß die in unermeßlichen Mengen vorhandene Tonerde geeignet erscheint, andere weniger häufige Erze, insbesondere die des Kupfers zum Teil zu ersetzen. Die Welterzeugung an Aluminium ist durch diese Verwendungen von 39 t (1888) auf 68300 t (1913) und 112000 t (1922) gestiegen. Ursprünglich war die südfranzösische Tonerde (Bauxit) das meist verarbeitete Erz. Seit dem Kriege ist eine große deutsche Aluminiumindustrie mit einheimischen Rohstoffen entstanden.

3. Die Eisenerze.

Die mineralogische Mannigfaltigkeit der Eisenerze vereinfacht sich chemisch dadurch, daß es sich beim Verhütten in der Hauptsache um nur ein Element handelt, das zu entfernen ist, den Sauerstoff: Magneteisenstein, das reichste Erz mit 45—70% Eisen, ist Fe_3O_4; Roteisenstein, in seinen Abarten Eisenglanz, Hämatit, Blutstein, Glaskopf genannt, mit 40—65% Eisen, hat die Formel Fe_2O_3. Beide Erze sind also Eisenoxyde. Brauneisenstein (Minette, Raseneisenstein, brauner Glaskopf) enthält außer Eisenoxyd, Fe_2O_3, noch chemisch gebundenes Wasser, welches durch Rösten ausgetrieben wird. Spateisenstein (Toneisenstein, Blackband), mit 25—40% Eisen, ist Eisenkarbonat und geht beim Glühen ebenfalls in eine Eisen-Sauerstoff-Verbindung über. Pyrit, FeS_2, enthält zwar keinen Sauerstoff, sondern Schwefel, gibt aber beim Rösten Eisenoxyd, Fe_2O_3; es hat wegen des Schwefels hauptsächlich für die Herstellung von Schwefelsäure Bedeutung.

Die Förderung an Eisenerzen[1]) betrug im Jahre 1921 (in 1000 t) 65504, welche sich folgendermaßen verteilten: Vereinigte Staaten von Nordamerika 29850, Frankreich 14093, Schweden 6462, Deutschland 5800, Großbritannien 3534, Luxemburg 3031, Spanien 2601, Österreich 711, Tschechoslowakei 578, Rußland 136, Belgien 59.

Die zeitliche Reichweite der deutschen Eisenerzvorräte (Gebietsumfang vor dem Kriege) wurde auf 40—50 Jahre geschätzt. Der Weltvorrat der abbauwürdigen Eisenerze wird angeblich in 60—140 Jahren verbraucht sein[2]).

Die Verhüttung der Eisenerze erfolgt durch Glühen mit Koks oder (seltener) mit Holzkohle.

Der Kohlenstoff verbrennt zu Kohlenoxyd, und dieses verbrennt weiter unter der Einwirkung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs zu Kohlendioxyd, wobei Eisen frei wird:

$$Fe_2O_3 + 3\,CO \rightleftarrows 2\,Fe + 3\,CO_2.$$

[1]) Stahl und Eisen. Bd. 43, S. 925. 1923.

[2]) Vgl. WALDEN, P.: Die Chemie der Gegenwart und Kulturaufgaben der Zukunft. Zeitschr. f. angew. Chemie. Bd. 37, S. 609. 1924.

Die Reaktion verläuft im Sinne beider Pfeile, so daß stets ein Teil des Kohlendioxyds wieder in Kohlenoxyd verwandelt wird. Daher die Brennbarkeit und Verwendbarkeit der Gichtgase (s. u.).

Da die Reduktion der Eisenoxyde schon bei 400° beginnt und bei 800—900° beendet ist, so genügte die Feuerungstechnik ältester Zeiten, bestehend in einem einfachen Schachtofen mit Blasebalg, zur Eisengewinnung, ohne daß sich ein bestimmter Zeitpunkt für die Entdeckung des Eisens angeben ließe. Das älteste uns bekannte Eisengerät fand man in der Cheopspyramide.

Reines Eisen ist im Gegensatz zu anderen reinen Metallen unverwendbar, weil es nicht die Härte hat, die man von Waffen, Schienen und Geräten verlangt, und weil es nicht gießbar ist. Das Eisen würde darum nicht seine beherrschende Rolle spielen, wenn es nicht die Besonderheit hätte, sich in glühendem Zustande mit einem Teil des aus dem Koks oder der Holzkohle stammenden Kohlenstoffs zu legieren. Das hat folgende Wirkungen: Während jedem Stoff in chemisch reinem Zustand eine ganz bestimmte Erstarrungstemperatur zukommt, wird letztere stets erniedrigt, wenn der Stoff nicht chemisch rein ist, sondern einen oder mehrere andere Stoffe gelöst enthält. So auch beim Eisen. Reines Eisen erstarrt bei 1528°, ist aber Kohlenstoff im Betrage von 4,2% in dem Eisen gelöst, so geht es erst bei 1130° aus dem flüssigen in den festen Zustand über. Hierauf beruht die Gießbarkeit des technischen Eisens. Das reine Metall würde beim Gießen erstarren, bevor es die Formen ausgefüllt hätte; das kohlenstoffhaltige bleibt viel länger flüssig.

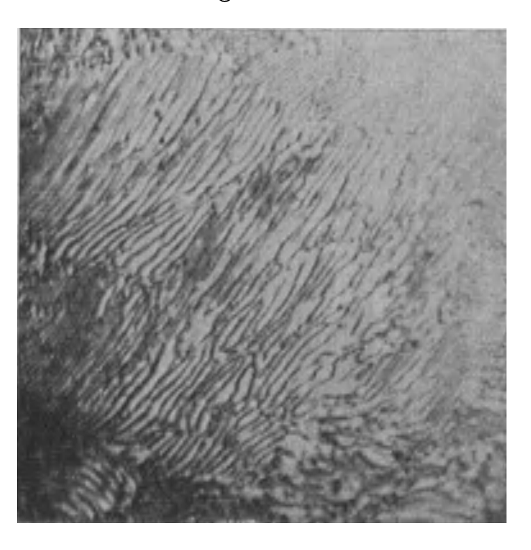


Abb. 1. Schmiedbares Eisen mit 0,95% Kohlenstoff. 1650fache lineare Vergrößerung. Von E. Heyn (Kgl. Materialprüfungsamt, Abteilung für Metallographie).

Ferner werden geschmolzene Substanzen, die chemisch rein sind, beim Abkühlen fast plötzlich ganz fest. Unreine dagegen bleiben nach Verschwinden des flüssigen Zustandes noch eine Zeitlang weich. Diesem Gesetz gehorcht auch Eisen, in dem Kohlenstoff gelöst ist. Infolgedessen läßt es sich in der Glut schmieden.

Endlich hat der Kohlenstoff beim Eisen noch eine ganz spezifische Wirkung. Sie besteht darin, daß er sich beim Abkühlen nicht in seiner Gesamtmenge chemisch unverändert (als Graphit) ausscheidet, wie es gelöste Stoffe sonst tun, sondern sich zum Teil mit Eisen zu Eisenkarbid, Fe_3C, verbindet. Letzteres ist viel härter als das reine Eisen. Das Eisencarbid durchzieht das technische Eisen nach dem Erkalten in Form feiner Kristalladern (Abb. 1). Deren Härte und die relative Weichheit der aus reinem Eisen bestehenden Grundmasse vereinigen sich zu der Mischung von Härte und Biegsamkeit, durch welche sich eiserne Waffen, Geräte, Schienen und Träger auszeichnen.

Eisen, das geschmiedet werden soll, darf nicht zu viel Kohlenstoff enthalten, weil sonst die erwünschte Härte in unerwünschte Sprödigkeit übergeht, welch letztere bei 1,7% Kohlenstoff erreicht wird. Schmiedbares Eisen hat etwa 0,05 bis 1,5% Kohlenstoff. Bei einem Gehalt von etwa 0,6—1,5% Kohlenstoff läßt sich die natürliche Härte des Eisens durch Abschrecken, d. h. plötzliches Abkühlen der glühenden Masse in kaltem Wasser, noch erhöhen. Auf diese Weise erhält man

Stahl. Seine Entstehung erklärt sich, wie die mikroskopische („metallographische") Untersuchung erwiesen hat, dadurch, daß die beim langsamen Abkühlen eintretende regelmäßige Schichtung der Eisenkarbidteilchen durch das plötzliche Abkühlen verhindert wird, und daß anstatt dessen ein nadeliges Kleingefüge von Karbid in der Eisengrundmasse entsteht, dessen Struktur größere Härte verursacht (Abb. 2).

Als im Laufe der Geschichte der Bedarf an Eisen ständig zunahm, sah man sich genötigt, die Öfen zur Verhüttung der Erze entsprechend zu vergrößern. Der einfache Blasebalg genügte infolgedessen nicht mehr zur Schürung der Glut, sondern man mußte Gebläse durch Mühlräder treiben, um die Glut dauernd schüren zu können. Auf diese Weise bildete sich seit etwa dem 13. Jahrhundert der Typus des Hochofens heraus, gekennzeichnet durch die Höhe, die in unserer Zeit bis zu 30 m beträgt, und durch die Einpressung des „Windes", d. h. der Luft, wobei das Mühlrad[1]) längst durch Gebläsemaschinen ersetzt ist. Den Hochofen füllt man von oben mit Erz, Brennstoff und mit „Zuschlägen" (Kalkstein, Dolomit, Tonschiefer, Quarz), welche die „Gangart" der Erze, d. h. alles, was nicht Eisenoxyd ist, als leichtflüssige Schlacke herauslösen. Unter ihr sammelt sich das geschmolzene Eisen („Roheisen"). Im Jahre 1829 fand man, daß eine wesentliche Ersparnis von Koks eintritt, wenn man den Wind vorwärmt (vgl. S. 9 bei Generatorgas). Zu dem Zwecke werden die „Gichtgase", d. h. das oben aus dem Hochofen austretende Gemisch von etwa 20 % Kohlenoxyd, 12 % Kohlendioxyd und 60 % Stickstoff in die mit feuerfesten Steinen ausgesetzten „Winderhitzer" („Cowpertürme") geleitet, wo sie mit Luft abbrennen und die Steine erhitzen. Durch einen derartig vorerhitzten Turm leitet man die Luft vor deren Eintritt in den unteren Teil des Hochofens, so daß sie auf 800 bis 900° vorgewärmt, und die Verbrennungswärme des Kohlenoxydes der Gichtgase ausgenutzt wird. Für jede Tonne Roheisen entstehen rund 4500 cbm Gichtgase. Hiervon verbrauchen die Winderhitzer bis zu 40 %. Über die Hälfte bleiben für Gasmotoren verwendbar, welche dem Hochofenwerk Kraft und Licht liefern. Die billige Massenerzeugung von Eisen beruht auf dieser restlosen Ausnutzung der Hochofenprodukte, wozu auch noch die Verarbeitung der Schlacke zu Schlackensteinen für Wegebauten und zu Eisenportlandzement (s. bei Zement) gehört.

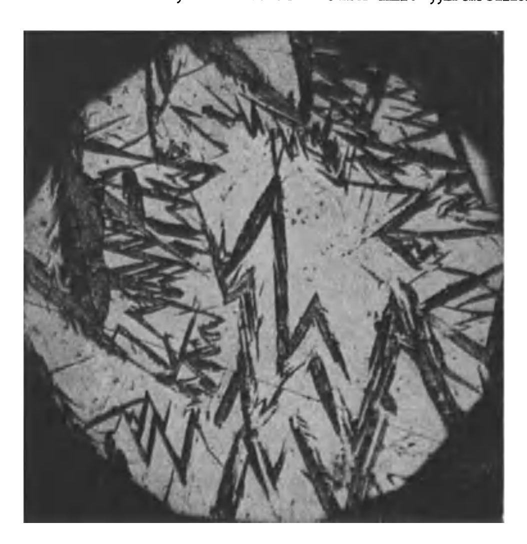


Abb. 2 nach Binz, Kohle und Eisen. (Heyn, 350-fache lineare Vergrößerung).

Das im Hochofen gewonnene Eisen ist ein anderes als das in früheren Jahrhunderten erhaltene. Während man mit der damaligen unvollkommenen Feuerung gerade diejenige Temperatur traf, bei der sich nicht mehr als etwa 1,6 % Kohlenstoff im Eisen löste, wie es für Schmiedeeisen und Stahl sein muß, erhöhte man durch die Ausbildung des Hochofens die Temperatur und damit unwissentlich die Menge des mit dem Eisen legierten Kohlenstoffes bis auf 4,5 %. Nur ein Teil dieses Kohlenstoffs durchzieht das Metall beim Erkalten als Eisenkarbid. Ein anderer Teil scheidet sich als Graphit aus. In Abb. 3 sieht man links neben der aus reinem Eisen bestehenden Grundmasse F ein breites Graphitband und rechts davon

[1]) Vgl. in Schillers Gang nach dem Eisenhammer: „Des Wassers und des Feuers Kraft verbündet sieht man hier, umwälzt sich von der Flut gerafft das Mühlrad für und für."

Eisenkarbid. Der Graphit stört das Gefüge derartig, daß ein solcher Eisenblock auf dem Amboß zerspringen würde, also zum Schmieden ungeeignet ist. Dagegen zog man Vorteil aus dem niedrigen Erstarrungspunkt dieses Eisens, welches, im Gegensatz zu dem kohlenstoffärmeren, das Gießen erlaubt. Gegen Ende des 15. Jahrhunderts begann die heute so umfangreiche Erzeugung gußeiserner Gegenstände aus Hochofeneisen. Um aber dasselbe Eisen auch in die schmiedbare Form zu überführen, erfand man das Herdfrischen, d. h. das Umschmelzen des Hochofeneisens im Gebläsefeuer, wobei der Kohlenstoff zum Teil verbrannt wird („Entkohlen des Eisens"). Das Hochofeneisen wurde damit als „Roheisen", zu einem Zwischenprodukt, das, abgesehen von der Verarbeitung auf Gußwaren, durch Überführung in Schmiedeeisen und Stahl zu veredeln war. Diese neue Technik entwickelte sich wegen des gewaltig ansteigenden Bedarfes im Verlaufe des 18. und 19. Jahrhunderts zu einem der größten und durch bahnbrechende Erfindungen gekennzeichneten Industriezweig.



Abb. 3 nach BINZ, Kohle und Eisen. (HEYN, 350-fache lineare Vergrößerung).

Das Herdfrischen geschah in langwieriger Arbeit im Holzkohlenfeuer. Als sich mit der Zeit die Wälder lichteten, und man sich gezwungen sah, beim Frischen Steinkohle zu verwenden, erhielt man ein „rotbrüchiges" Eisen, d. h. es war bei der Rotglut des Schmiedefeuers spröde. Die chemische Analyse einer späteren Zeit erwies als Ursache den Schwefel, der in der Steinkohle im Gegensatz zur reineren Holzkohle enthalten ist und der durch die Berührung mit dem Brennstoff in das Eisen übergeht. Schon 0,01 % Schwefel können Rotbruch veranlassen, bei einem Schwefelgehalt von 0,04 % ist das Eisen ganz unschmiedbar. Ohne Kenntnis dieses chemischen Zusammenhanges gab ein Londoner Kaufmann, HENRY CORT, im Jahre 1784 den Weg an, um trotzdem die Holzkohle durch Steinkohle zu ersetzen und außerdem dem steigenden Eisenbedarf durch Herabminderung der Fabrikationsdauer auf ein siebentel der beim Herdfrischen notwendigen Zeit zu vermindern. Er baute „Flammöfen" (Abb. 4), in denen zwar die Flamme das Roheisen bestreicht, letzteres aber räumlich vom Brennstoff getrennt ist und darum keinen Schwefel aufnehmen kann. Die Steinkohle liegt im „Feuerungsraum" auf einem Rost. Eine niedrige Wandung zwingt die von dort aufsteigenden brennenden Gase, ihren Weg zuerst an die Decke des Ofens zu nehmen und sich hier in einer Verengung gründlich mit

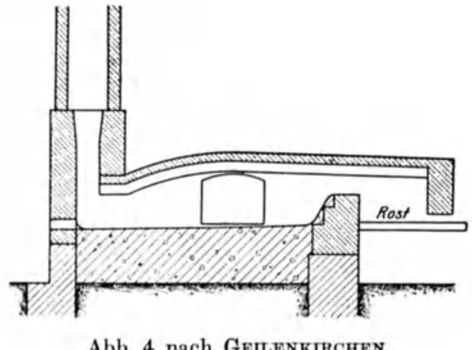


Abb. 4 nach GEILENKIRCHEN, Eisenhüttenwesen.

der Verbrennungsluft zu mischen, welche durch die Roststäbe eindringt; von da schlagen Flammengase und Luft hinüber in den „Herdraum“ über das dort befindliche Roheisen. Dieses schmilzt, und der in ihm enthaltene Kohlenstoff wird an der Oberfläche des geschmolzenen Metalles verbrannt. Um auch die anderen Teile des Schmelzflusses zu entkohlen, fährt man durch eine Öffnung mit langen eisernen Haken in die Masse hinein und bringt sie durch Umrühren („Puddeln“) in gründliche Berührung mit Flamme und Sauerstoff. Die Flammengase ziehen durch die Esse ab.

Dieses Puddelverfahren schuf den großen offenen Weg zwischen Steinkohle und Eisen und eröffnete zusammen mit der Erfindung der Dampfmaschine durch JAMES WATT (1769) das Zeitalter der Industrie. WATTS Erfindung war erst etwa im Jahre 1786 ausgereift, man baute Dampfmühlen, Wasserhaltungsmaschinen an Bergwerken und andere „ortsfeste“ Maschinen. Diesem Bedarf waren die Puddelwerke gewachsen. Erst als die Dampfmaschine in den Dienst des Verkehrs gestellt wurde, als Schiffe, Lokomotiven und Schienen einen bis dahin ungeahnten Massenbedarf hervorriefen, erwies sich das Puddelverfahren als zu langsam.

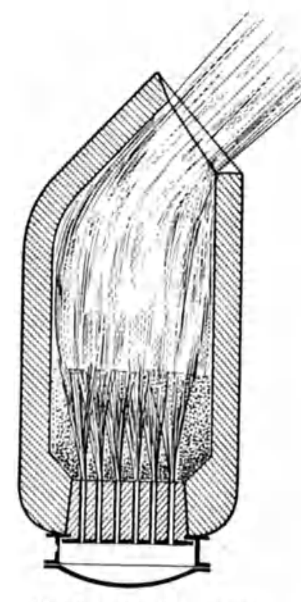


Abb. 5 nach FOLKERTS. Die Windführung etc.

Nach vorausgegangenen kleineren Versuchen fuhr das erste Dampfschiff im Jahre 1807 auf dem Hudson von New York nach Albany, 1816 begann die Rhein-Dampfschiffahrt. 1819 fuhr das erste Dampfschiff von Amerika nach Liverpool, 1825 wurde die erste Bahnlinie zwischen Stockton und Darlington in England eröffnet, 1835 die Eisenbahn zwischen Nürnberg und Fürth. Das von da an gewaltig ansteigende Verkehrswesen erforderte solche Mengen an Stahl, besonders für das Schienennetz, daß ein neues, ein Rapidverfahren erfunden werden mußte, um Roheisen zu entkohlen. Die Beschleunigung des Puddelverfahrens erwies sich als unmöglich, und in Fachkreisen galt das Problem als unlösbar. Ein Nicht-Fachmann, der Londoner Bronzefarbenfabrikant HENRY BESSEMER löste es im Jahre 1856, indem er geschmolzenes Roheisen in ein birnenförmiges Gefäß aus Quarz und Feuerfestem Ton goß und in die glühende Masse durch feine Öffnungen am Boden der „Birne“ Luft hineinpreßte. Hierbei erfolgt ein vulkanisches Sprühen (Abb. 5) und eine Temperaturerhöhung um mehrere hundert Grad, weil der Quarz (Siliciumdioxyd, SiO_2) der Eisenerze im Hochofen zu Silicium reduziert wird, dieses im Roheisen verbleibt und in der Bessemerbirne wieder zu Siliciumdioxyd verbrennt. Darauf verbrennt der Kohlenstoff des Roheisens und zwar so vollkommen, daß man zur Erzeugung von Stahl wieder etwas Kohlenstoff in dem Metallfluß lösen muß. Die Birne, welche um eine Achse drehbar ist, wird umgekippt (daher der Name Konverter), das Eisen fließt aus, wird noch glühend zum Walzwerk gebracht und dort zu Schienen, Trägern, Grobblech für Dampfkessel, Röhren, Draht usw. geformt.

Die Durchmischung des flüssigen Roheisens mit Luft erfolgt im Konverter so viel rascher als bei den älteren Verfahren, daß binnen 20 Minuten 15 t Roheisen entkohlt werden, wozu man beim Puddeln 4 Tage und beim Herdfrischen 4 Wochen braucht. Der allgemeinen Anwendung des Bessemerverfahrens stand aber der Umstand im Wege, daß die meisten Eisenerze einen gewissen Gehalt an Phosphaten haben, so daß bis zu 3% Phosphor in das Roheisen übergeht. Wenn mehr als 0,1% Phosphor im entkohlten Eisen bleibt, so wird dessen Gefüge gestört. Nun gelingt es leicht, den Phosphor beim Puddeln zu entfernen, indem man den Herd

mit Eisenoxyd ausfüttert. Letzteres hat chemisch den Charakter einer „Base“, d. h. es vereinigt sich mit „Säuren“ und verschlackt darum das Verbrennungsprodukt des Phosphors, die Phosphorsäure. In Bessemers Konverter aber war das Gleiche nicht ausführbar, da hier die Temperatur viel höher ist als im Puddelofen, und eine Ausfütterung von Eisenoxyd schmelzen würde.

Das war der Grund, weshalb Bessemer seinen Konverter mit nicht schmelzendem, quarzhaltigem Material auskleidete. Damit aber ist eine Bindung der Phosphorsäure nicht vereinbar, denn Quarz ist Kieselsäure, und eine Säure bindet die andere nicht; der chemisch naheliegende Gedanke, die Birne mit feuerfesten Basen, wie Kalk oder Magnesia auszukleiden, scheiterte daran, daß diese Massen in der Glut des Konverters zwar nicht schmolzen, wohl aber zerbröckelten. Aus dieser Schwierigkeit fanden im Jahre 1878 zwei junge Leute, der Londoner Studiosus des Bergfaches, SIDNEY G. THOMAS und sein Vetter PERCY C. GILCHRIST den Ausweg. Sie formten gemahlenen Dolomit mit Teer zu Ziegeln, glühten sie, kleideten damit die Innenwandung der Birne aus und gaben außerdem vor dem Einblasen der Luft Kalk zu dem Eisen. Dolomit ist ein Mineral, das zwei Basen, Kalk und Magnesia gebunden an Kohlensäure enthält. Da beim Brennen mit Teer eine Verkittung der Teilchen erfolgt, so zerbröckeln diese Ziegel im Konverter nicht. Ebensowenig hindern sie, wie es die saure Ausfütterung tun würde, die Phosphorsäure an der Vereinigung mit dem hinzugefügten Kalk, und darum binden sich diese beiden Stoffe zu phosphorsaurem Kalk, der als „Thomasschlacke“ vom Eisen abgegossen wird. Professor MAERCKER in Halle wies auf die Düngekraft dieser Schlacke hin, und seit 1887 bringt man sie zu „Thomasmehl“ vermahlen in den Handel. Das Verfahren gewann besonders für Deutschland wegen des Phosphatgehaltes der lothringer Eisenerze Bedeutung, die durch den Krieg Frankreich zugefallen sind.

Noch bevor durch die Erfindung von THOMAS und GILCHRIST der Massenbedarf an Eisen endgültig gedeckt wurde, hatten EMILE und PIERRE MARTIN ein Verfahren ausgearbeitet (1864), um durch Wiederbenutzung des Alteisens die Menge notwendiger Eisenwaren zu mehren. Sie gingen von der Überlegung aus, daß Schmiedeeisenabfälle (Schrot) sich mit Hochofenroheisen zu Stahl müßten zusammenschmelzen lassen. Denn des letzteren Kohlenstoffgehalt ist rein zahlenmäßig durch Addition der hohen Roheisenkohlung und der niedrigen des Schmiedeeisens erreichbar. Der Versuch zeigte, daß dieser Gedanke nur bei sehr hoher Schmelztemperatur zu verwirklichen ist, und darum ließen die Gebrüder MARTIN unter ihrem Schmelzofen einen SIEMENSschen Wärmespeicher (s. S. 9) anlegen. So entstand das SIEMENS-MARTIN-Verfahren. Der „Martinofen“ gleicht einer großen Wanne, die überwölbt ist. Luft und Generatorgas steigen in getrennten Kanälen auf und vereinigen sich über dem einzuschmelzenden Gemisch von Roheisen und Alteisen. Das Verfahren dauert 4—8 Stunden, verläuft also viel langsamer als das von Bessemer, ist aber fast noch bedeutungsvoller geworden, weil man durch Ausschmieden von Schöpfproben den Gang der Arbeit kontrollieren und durch sorgfältiges Mischen bestimmte Zusammensetzungen und Qualitäten erreichen kann. Die besondere volkswirtschaftliche Bedeutung des SIEMENS-MARTIN-Verfahrens besteht in einer Schonung der Eisenerzbestände, da das schon gewonnene und benutzte Eisen immer wieder in den Kreislauf der Verwertung hineingezogen wird.

Von vorzüglicher Beschaffenheit ist der Tiegelstahl, der im Jahre 1740 von dem englischen Uhrmacher B. HUNTSMAN erfunden wurde. Man erzeugte damals, wie zum Teil heute noch, Stahl durch Zementieren, d. h. durch Glühen von kohlenstoffarmem Eisen in Holzkohlepulver, wobei eine gewisse Menge (0,8—1,8%) Kohlenstoff in das Eisen hineinwandert. Dieses Material lieferte im 18. und 19. Jahrhundert die berühmten Waffen und Werkzeuge von Sheffield, Remscheid und Solingen, ebenso wie auch die Damaszener Klingen. HUNTSMAN wollte zur Herstellung von Uhrfedern einen noch gleichmäßigeren elastischeren Stahl haben und

reinigte darum Zementstahl durch Umschmelzen in kleinen Ton- und Graphittiegeln, wobei sich Schlackenteile und Luftblasen, die das Gefüge stören, ausscheiden. Diese ursprünglich rein britische Industrie wurde im Jahre 1811 unter dem Einfluß der Kontinentalsperre von FRIEDRICH KRUPP aufgenommen und von seinem Sohn ALFRED KRUPP überflügelt. Während nämlich dem Verfahren dadurch eine Grenze gesetzt schien, daß die Heiztechnik nur den Inhalt kleiner Tiegel auf Weißglut zu bringen gestattete, und darum die Größe der Tiegelstahlblöcke beschränkt war, vermochte A. KRUPP seinen Betrieb derartig zu organisieren, daß viele kleine Tiegel zu gleicher Zeit durchglüht waren, und ihr Inhalt zu großen Blöcken von „Gußstahl“ vereinigt werden konnte. Auf diese Weise vermochte KRUPP von Uhrfedern und anderen kleinen Stahlgeräten zu Gewehrläufen (1843) und Kanonen (1851) aufzusteigen. Im Jahre 1902 goß man in Essen aus 1786 Tiegeln mit je 45,5 kg Inhalt eine Schiffswelle von 80000 kg und 45 m Länge.

Die neueste Entwicklung des Eisenhüttenwesens beruht auf der Verwendung elektrischer Energie (seit 1898). Wo sie, wie in Skandinavien, billig aus Wasserkraft gewonnen werden kann, wird Eisenerz mit Holzkohle im elektrischen Ofen zu Elektroroheisen reduziert. Man spart dabei denjenigen Überschuß an Kohle, der im Hochofen durch Einblasen des Windes verbrannt wird und die Wärme liefert, da diese durch den elektrischen Strom erzeugt wird. Elektrostahl wird u. a. auch in Deutschland hergestellt, indem wie beim Tiegelstahlverfahren eine Raffination durch Umschmelzen erfolgt; der Vorteil besteht darin, daß der elektrische Strom eine genau regulierbare und sehr hohe Temperatur liefert, und keine Schädigung des Metallbades durch Verbrennungsgase erfolgt.

Die Güte des Stahles wird für manche Zwecke durch Legierung mit Metallen gesteigert: Einige Prozent Nickel geben die Härte und Zähigkeit der Panzerplatten. Chromstahl widersteht den stärksten Stößen. Wolframstahl gibt die härtesten Werkzeuge zum Schneiden. Manganstahl liefert festeste Geldschränke und Zerkleinerungsmaschinen.

Zur begrifflichen Ordnung der Eisen- und Stahlsorten bezeichnet man: als Flußeisen und Flußstahl die Erzeugnisse des Bessemer-, Thomas-, Siemens-Martin-, Tiegel-, Elektroverfahrens, weil in allen diesen Fällen wegen der hohen Temperatur flüssiges Material erhalten wird; im Gegensatz zum Schweißeisen und Schweißstahl des Puddelverfahrens, dessen weniger hohe Glut nur halb geschmolzene unter dem Dampfhammer zusammenschweißbare Klumpen liefert.

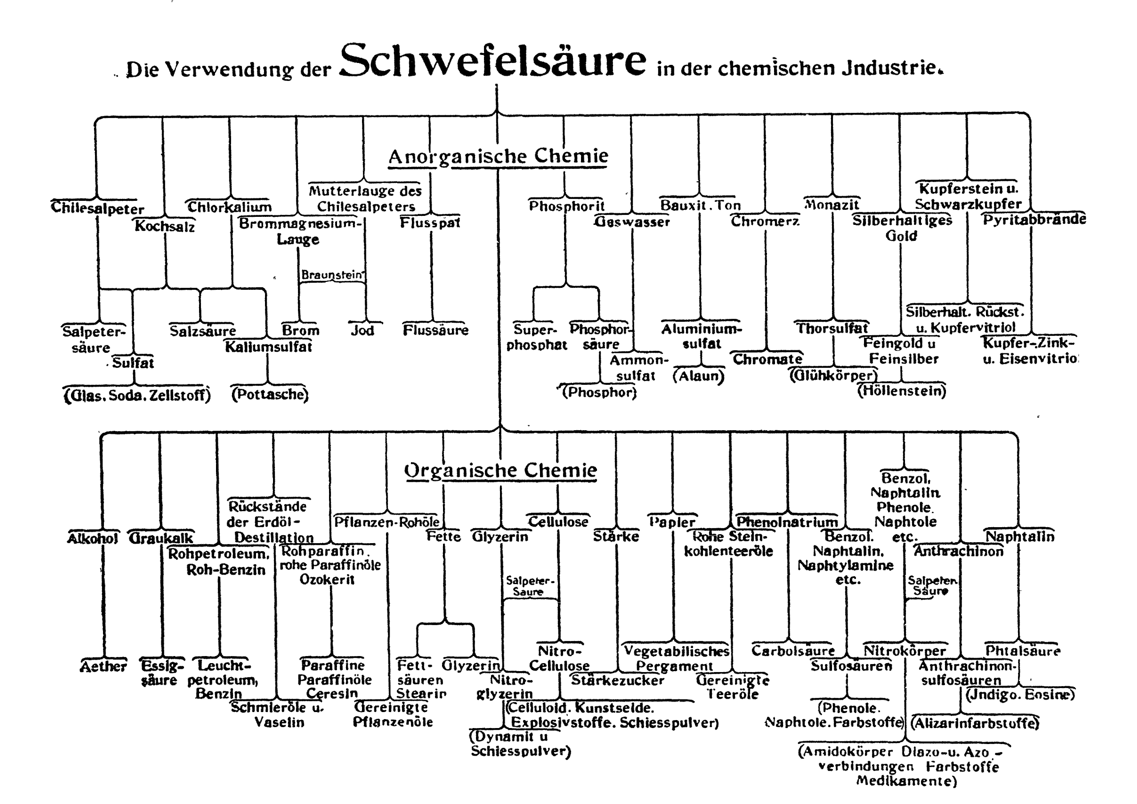
4. Die Schwefelerze.

Schwefel entströmt gasförmig den Vulkanen und schlägt sich in den kälteren Gesteinen des Kraterrandes in kompakten Massen nieder. Im Altertum kannte man die Heilkraft der Schwefelsalbe. In größeren Mengen dürfte Schwefel seit Darstellung des Schießpulvers aus Salpeter, Schwefel und Kohle (13. Jahrhundert) verwendet worden sein. Dazu kamen im 18. Jahrhundert die Fabrikation der Schwefelsäure aus Schwefel, im 19. Jahrhundert die „Vulkanisation“ des Kautschuks mit Schwefel, die Erfindung der Zündhölzer, deren Kopf mit Schwefel imprägniert ist, das Schwefeln der Reben zum Schutz gegen Schädlinge, die Erfindung des schwefelhaltigen Mineralfarbstoffs Ultramarin und der Schwefelfarben, welche die Teerfarbenindustrie herstellt, die Verwendung von Schwefel in Form von Schwefelkohlenstoff als Hilfsmaterial bei der Herstellung von Kunstseide. Die Hauptmenge des Schwefels wurde bis 1903 in Sizilien gewonnen. Seit jenem Jahre beutet man die größeren Schwefellager in den Vereinigten Staaten (Louisiana, Texas) aus. Die dortige Produktion betrug 2,0 Millionen t im Jahre 1923 gegen nur 0,2 Millionen t in Sizilien. Der Schwefel wird aus dem Muttergestein ausgeschmolzen, in Sizilien durch Verbrennen eines Teiles des Elementes, in Nordamerika durch das elegantere Verfahren des Einpressens von überhitztem Wasserdampf.

Gebunden an Metalle findet sich Schwefel in einer Reihe von Erzen; die wichtigsten in bezug auf den Schwefel sind Eisenkies (Pyrit, Schwefeleisen, Schwefelkies, FeS_2) und Zinkblende (Schwefelzink, ZnS).

Trotz der Bedeutung der oben genannten Verwendungen des Schwefels werden sie doch übertroffen durch die Verarbeitung von Schwefel und Schwefelerzen auf Schwefelsäure, welche für die chemische Industrie so notwendig ist wie Kohle. Dies liegt an der einzigartigen Vereinigung von fünf Eigenschaften in der Schwefelsäure: 1. Es ist eine „starke“ Säure. Daher die „Aufschließbarkeit“ der Mineralphosphate und ihre Umwandelbarkeit in Superphosphat, und die Fähigkeit der Schwefelsäure, Ammoniakgas zu einem streubaren Düngesalz zu binden. Diese Zwecke der Kunstdüngerindustrie beanspruchen die Hauptmenge der hergestellten Schwefelsäure. 2. Der Siedepunkt liegt so hoch (338°), daß andere wichtige Säuren, die zwar auch stark sind, aber bei niedrigerer Temperatur sieden, wie Salzsäure und Salpetersäure beim Erwärmen aus ihren Salzen ausgetrieben und auf diese Weise gewonnen werden können. 3. Schwefelsäure bindet Wasser und verursacht darum chemische Reaktionen, die auf dem Austritt von Wasser beruhen, wodurch entweder Schwefelsäure selber (bei Alizarin und zahlreichen anderen Teerfarbstoffen) oder Salpetersäure (bei Nitroglyzerin und Schießbaumwolle) zum Eintritt in Kohlenstoffverbindungen gezwungen werden. 4. Schwefelsäure ist in der Hitze ein starkes Oxydationsmittel (Darstellung von Phtalsäure für künstlichen Indigo). 5. Schwefelsäure löst und entfernt unerwünschte Beimengungen, insbesondere aus dem rohen Erdöl.

Aus diesen Ursachen sind die meisten chemischen Produkte genetisch irgendwie mit Schwefelsäure verknüpft und technisch erst dadurch zugänglich, daß eine billige Schwefelsäure zur Verfügung steht (s. nachstehende tabellarische, im Deutschen Museum in München befindliche Übersicht).



Seit über anderthalb Jahrhunderten kämpfen deshalb geniale Erfinder um die Verbilligung der Schwefelsäure, und eine der wesentlichsten Grundlagen der chemischen Industrie wurde dadurch geschaffen, daß es gelang, den Preis von 1 kg von 80 M. (vor 1740) auf 1 M. (1746) und 3 Pfennig (1913) herabzusetzen. Hierbei war folgende chemische Aufgabe zu lösen.

Schwefelsäure, H_2SO_4, besteht aus Schwefeltrioxyd, SO_3, und Wasser, H_2O. Es handelt sich also im Prinzip um die Darstellung von Schwefeltrioxyd. Vielleicht schon in arabisch-alchemistischer Zeit, angeblich im 8. Jahrhundert n. Chr., erfand man die Gewinnung von Schwefeltrioxyd durch Rösten von Alaun und von Eisenvitriol, wobei aus diesen Stoffen Trioxyd und Wasser überdestillieren, die sich dabei zu Schwefelsäure vereinigen. Im Mittelalter gewann man durch Erwärmen der so dargestellten Säure mit Salpeter die Salpetersäure, um Silber aus dem Rohgolde herauszulösen. Es war die erste fruchtbare Verwendung der Schwefelsäure, die indessen ein kostspieliges Präparat blieb, bis um 1600 Schwefel als Rohstoff genommen wurde.

Schwefel verbrennt durch den Sauerstoff der Luft zu Schwefeldioxyd, SO_2, nicht zu Schwefeltrioxyd, und bei dem erfinderischen Kampf um die wirtschaftliche Herstellung der Schwefelsäure handelte es sich darum, dem Schwefelatom das dritte Sauerstoffatom aufzuzwingen. Es gelingt mit Hilfe des an Stickstoff in Form der Salpetersäure, NO_3H, gebundenen Sauerstoffs bei dessen Einwirkung auf Schwefeldioxydgas.

An der Luft verbrennt Schwefel zu Schwefeldioxyd:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Trifft das Schwefeldioxydgas mit vergaster Salpetersäure zusammen, so zerfällt diese in Wasser, Stickstofftrioxyd und Sauerstoff

$$2\,NO_3H = N_2O_3 + 2\,O + H_2O,$$

Dieser Sauerstoff oxydiert Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd:

$$SO_2 + O = SO_3,$$

worauf sich bei Gegenwart von Wasser Schwefelsäure bildet:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Das Stickstofftrioxyd entweicht in den Gay-Lussac-Turm (s. u.).

Zur Ausführung dieser Reaktionen wurden im Jahre 1746 in Schottland die noch heute gebrauchten Bleikammern erfunden, weil Blei das einzige billige Material ist, das von der entstehenden Schwefelsäure nicht angegriffen wird. In seiner ursprünglichen Form war das Verfahren immer noch teuer, weil Salpetersäure viel mehr kostet als die damit erzeugte Schwefelsäure. Die endgültige Verbilligung kam erst durch die Erfindung des Gay-Lussac-Turmes (1827) und des Glover-Turmes (1859). Der Pariser Professor Gay-Lussac fing das aus den Bleikammern *P* entweichende kostbare Stickstofftrioxydgas in Schwefelsäure auf, die in einem vor die Esse *H* eingeschalteten Turm *GL* dem Gas entgegenrieselt (Abb. 6). Der englische Fabrikant Glover pumpte diese mit Stickstofftrioxyd beladene Schwefelsäure auf die Höhe eines zweiten Turmes *G*, um sie von unten mit Schwefeldioxydgas durchstreichen zu lassen, wodurch das Stickstofftrioxyd in die Bleikammern gelangt. Das Schwefeldioxyd kommt aus dem Kiesofen *A*, durchströmt die Rauchkanäle *C* und nimmt aus den Schalen *N* Salpetersäure mit. In den Bleikammern nimmt das Stickstofftrioxyd Luftsauerstoff und Wasserdampf *V* auf, wodurch Salpetersäure regeneriert wird:

$$N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2NO_3H.$$

Jetzt beginnt der Kreislauf der Salpetersäure von neuem. Durch diesen Kunstgriff wird letzten Endes doch der Luftsauerstoff zur Bildung von Schwefeltrioxyd gezwungen, und die teure Salpetersäure wird nur in kleinen Mengen benutzt, weil sie ständig neu erzeugt wird.

Zu diesem klassischen Verfahren der anorganischen Großindustrie fügte 1890 R. KNIETSCH in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik das Kontaktverfahren: Strömt Schwefeldioxyd mit Luft gemischt über erhitztes Platin (in Form platinierten Asbestes), so veranlaßt die Berührung mit dem Edelmetall, ebenso wie beim „Selbstanzünder" in der Gasflamme, die chemische Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff, also ohne Salpetersäure. Das im Laboratorium schon lange bekannte Verfahren war im Großbetrieb stets gescheitert. KNIETSCH erkannte und beseitigte das Hindernis: Die „Vergiftung" der Kontaktmasse durch Spuren von Arsenrauch, der dem brennenden Schwefelerz (Pyrit) entstammt. Die Erfindung entsprang dem Bedarf der Alizarin- und Indigosynthese an hochkonzentrierter, wasserreier Schwefelsäure, da die Säure der Bleikammern stets etwas Wasser enthält.

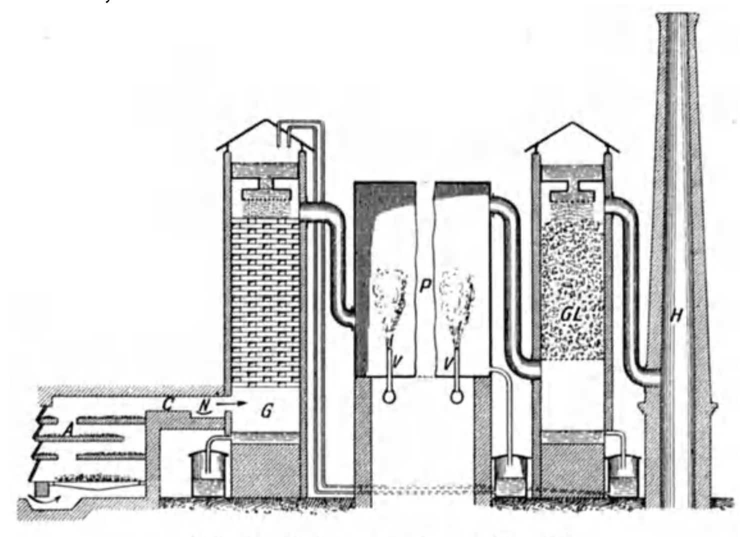


Abb. 6 nach SWARTS, Anorg. Chemie.

Neben diesem Ringen mit dem Chemismus der Schwefelsäuregewinnung spielte sich der Kampf um die Rohstoffbeschaffung ab. Als im Jahre 1838 die sizilianische Regierung ihre Schwefelgruben an eine Marseiller Firma verkaufte, und diese in Überschätzung ihrer Monopolstellung den Preis für den Schwefel fast verdreifachte, fand man Ersatz im spanischen Schwefelkies und in deutscher Zinkblende, nachdem man geeignete Öfen zum vollkommenen Abrösten erfunden hatte.

Beim Abrösten entstehen Schwefeldioxyd und Metalloxyde:

$$2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$$
$$ZnS + 3O = ZnO + SO_2.$$

Die Metalloxyde werden verhüttet.

Als während des Krieges die Einfuhr spanischer Kiese nach Deutschland aufhörte, wurden Kiese aus Skandinavien und aus Meggen in Westfalen herangezogen. Ferner erwies sich der reichlich in Deutschland vorkommende Gips (schwefelsaures Kalzium) als zur Gewinnung von Schwefelsäure geeignet. Als die Einfuhrmöglichkeiten wieder normale geworden waren, trat besonders spanischer Schwefelkies wieder in den Vordergrund.

Viertes Kapitel.

Ton; kohlensaurer Kalk und phosphorsaurer Kalk.

Ton, in reinem Zustande wasserhaltiges Aluminiumsilikat oder kieselsaure Tonerde, $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, kommt teils als „Kaolin" („Porzellanton") vor und teils in weiter Verbreitung, gemischt mit Eisenoxyd, Kalziumkarbonat, Sand und

anderen Mineralien, als „Lehm“ und „Mergel“. Ton, mit Wasser angerührt, ist plastisch und formbar und wird beim Glühen („Brennen“) durch „Sintern“, d. h. teilweises Schmelzen hart und fest. Hierauf beruht die Herstellung sowohl von Ziegeln als auch der verschiedenartigen Gefäße der Töpferei und Keramik. Derartige Erzeugnisse sind durchlässig für Flüssigkeiten, weil die Masse, ungleich dem Glas, beim Brennen nicht vollkommen schmilzt, sondern Poren behält. Will man also Wasser oder Wein in Tongefäßen aufbewahren, so muß man diese mit einer leichter schmelzenden Schicht, der Glasur überziehen, was durch Eintauchen in eine Aufschlämmung verschiedenartiger Salz- und Mineralgemische (Ton, Quarz, Pottasche, Mennige and anderes) erreicht wird. Im alten Ägypten, Assyrien, Etrurien, in Hellas, Rom und später in Persien, war man in diesen Künsten wohl bewandert. Sie wurden nach der Öde der Völkerwanderung besonders durch die Mauren und Italiener neubelebt. Schön bunt glasierte Gefäße und Fliesen machte man auf der Insel Majorka (daher „Majolika“), in Florenz (Lucca della Robbia), in Faenza (daher „Fayence“) und seit dem 17. Jahrhundert in Delft. In Deutschland wurden vorzugsweise Krüge, Schüsseln, Wandplatten usw. für den täglichen Gebrauch hergestellt, so wie das noch heute unter der Bezeichnung **Steingut** geschieht. An einem abgebrochenen Stück Steingut ist deutlich die innere poröse Masse („Scherben“) und die äußere nicht poröse Glasur zu unterscheiden.

Wenn beim Brennen die Temperatur so hoch steigt, daß die Poren des Scherbens sich durch Schmelzen schließen, und die Masse darum auch ohne Glasur undurchlässig wird, so entsteht die Ware, die zum Unterschied von Steingut **Steinzeug** genannt wird. Wahrscheinlich hat man derartige keramische Massen im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung in China zuerst hergestellt. In Deutschland begann man damit im 11. Jahrhundert. Man stellte vor allem Trinkgeschirre mit dichtem Scherben dar und schmückte sie außerdem noch mit farbiger Glasur. Die 1708 von Böttger in Meißen erfundene braune Ware, auf welche ebenso wie in China das Porzellan folgte, war Feinsteinzeug. In England begann die Steinzeugherstellung im 17. Jahrhundert (Wedgwood-Ware). Die entscheidende Bedeutung des Steinzeugs liegt in unserer Zeit in der Herstellung von Kanalisationsröhren und der Apparaturen für die chemische Industrie. Röhren, große Gefäße, Hähne und Schliffe, welche nicht aus Eisen, Kupfer oder Blei sein dürfen, weil sie mit heißen Säuren in Berührung kommen, werden mit großer Kunstfertigkeit aus Steinzeug gefertigt.

Die edelste keramische Masse, das **Porzellan,** unterscheidet sich von Steingut und Steinzeug dadurch, daß die Poren durch geschmolzene Kieselsäureverbindungen glasartig ausgefüllt sind. Man erreicht das durch Zusatz von Quarz und Feldspat (Aluminium-Kalium-Silikat, $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6\ SiO_2$) und durch eine entsprechend hohe Brenntemperatur. Während ferner die gewöhnlichen Töpferwaren, Ziegel, Steingut und Steinzeug nicht rein weißen Ton enthalten, sondern mehr oder weniger durch Eisenoxyd gebräunt sind, nimmt man zur Porzellanherstellung reinen, weißen Ton (Kaolin). Hierdurch und durch die Transparenz des geschmolzenen Quarzes und Feldspates wird Porzellan schön weiß und halb-durchsichtig. Die Masse wird dann noch mit einer Glasur überzogen, die etwas leichter schmilzt als das Innere, diesem aber in der Zusammensetzung ähnelt und nicht die niedrig schmelzenden Beimengungen enthält wie bei Steingut und Steinzeug. Die Porzellanglasur hat darum dasselbe Ausdehnungsvermögen wie das Innere und bekommt bei Temperaturänderungen keine Risse und Sprünge. Porzellan wird wie ehedem für den Hausbedarf erzeugt, außerdem aber in großen Mengen für chemische Geräte und elektrische Isolatoren.

Ton, der durch Brennen das chemisch gebundene Wasser verloren hat (so daß $Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 \cdot 2\ H_2O$ in $Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$ übergegangen ist), wird **Schamotte** genannt und wegen seiner Unschmelzbarkeit selbst bei hoher Temperatur (bis zu 1580°) auf feuerfestes Material für Hochöfen, Koksöfen usw. verarbeitet. Zu dem Zwecke

brennt man Steine, die aus Schamotte und plastischem Ton geformt sind. Andere feuerfeste Stoffe sind die sogenannten Dinassteine (zerkleinerter Quarz, mit wenig Kalk geformt und dann gebrannt) und Magnesiasteine (aus Magnesiumoxyd, MgO, bestehend). —

Kalkstein (kohlensaurer Kalk, Kalziumkarbonat, $CaCO_3$, auch als Kreide und Marmor vorkommend) ist nach dem Quarz das verbreitetste Mineral und dient seit Jahrtausenden zur Bereitung von Mörtel. Hierzu wird Kalkstein geglüht („gebrannt“) wobei Kohlendioxyd entweicht und gebrannter Kalk (Kalziumoxyd, CaO) entsteht. Gebrannter Kalk gibt mit Wasser gelöschten Kalk [Ätzkalk, Kalziumhydroxyd, $Ca(OH_2)$]. Gelöschter Kalk mit Sand gemischt ist Mörtel. Bringt man diesen zwischen die Bausteine, so läßt die eindringende Luftkohlensäure allmählich Kalziumkarbonat entstehen, welches erhärtet und dadurch die Steine und den Sand miteinander vereinigt. Das bei dieser Reaktion austretende Wasser macht Neubauten feucht.

Die betreffenden Reaktionen sind:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$
$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Die Hauptmenge des gebrannten Kalkes verbraucht das Baugewerbe; ebenfalls große Mengen werden im Hochofen und beim basischen Bessemerverfahren verwendet; ferner zum Düngen, zur Erzeugung von Kalziumkarbid und Kalkstickstoff (s. u.).

Mit gelöschtem Kalk weißt man die Wände. —

Gips, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, findet sich ebenso wie Kreide reichlich in der Natur und verliert beim gelinden Glühen $^3/_4$ seines chemisch gebundenen Wassers. Mischt man ein so gewonnenes Gipspulver mit Wasser, so erfolgt dessen Wiederaufnahme und dadurch Erhärtung (Stuckgips, Bildhauergips). —

Durch Glühen von 75 Teilen gepulvertem Kalkstein in Mischung mit 25 Teilen gepulvertem Ton entsteht **Zement**, auch hydraulischer Mörtel oder Wassermörtel genannt, weil beim Mischen mit Wasser Erhärtung eintritt. Selbstverständlich geht beim Glühen von Ton mit Kalkstein letzterer unter Verlust von Kohlendioxyd in gebrannten Kalk über, und dieser wirkt dann auf den Ton ein. Welcher Art die dabei stattfindende Reaktion ist, und warum das entstehende Produkt Wasser bindet, ist theoretisch noch nicht aufgeklärt.

Die Römer setzten ihre Brückenpfeiler auf Zementquadern aus Pulvis puteolanus und Pulvis bajanus. Sie wußten, daß diese dem vulkanischen Magma entstammenden Erden Wasser binden. Daß man die Tätigkeit des Vulkanes nachahmen kann, fanden die Engländer SMEATON (1756) und ASPDIN (1824), ersterer durch Brennen eines Kalksteins, der zufällig Ton enthielt, letzterer durch bewußtes Mischen von Kalkstein- und Tonpulver und Glühen bis zum Sintern. Da die Masse hierbei eine graugrüne Farbe annimmt, die an den in London zu Fundamenten viel benutzten Portland-stone erinnerte, so nannte ASPDIN sein Erzeugnis **Portlandzement.** Die Abhängigkeit des deutschen Baugewerbes von dem teuren englischen Produkt veranlaßte den deutschen Chemiker Dr. BLEIBTREU zur Begründung der Stettiner Portlandzement-Fabrik (1855). Durch sorgfältige analytische Kontrolle der Rohstoffe und Prüfung des Endproduktes auf die Geschwindigkeit der Erhärtung mit Wasser und andere baulich wichtige Eigenschaften haben die in der Folge gegründeten deutschen Portlandzementfabriken die britische Zementindustrie überflügelt.

Auch die Hochofenschlacke kann hydraulische Eigenschaft haben und liefert einen vollwertigen Zement, wenn man die Schlacke mit Kalk mischt und dann brennt („Eisenportlandzement“).

Ungeschichtetes Mauerwerk, bestehend aus Steinbrocken in Zement, wird **Beton** genannt. Beton ist sehr fest, aber billiger als reiner Zement und hat sich seit den 60er Jahren eingebürgert. 1877 flickte der Pariser Gärtner MONIER einen zer-

sprungenen Blumentopf dadurch, daß er ihn mit Drahtgeflecht umspannte und dieses mit Portlandzement umgab. Als dann der Blumentopf herausfiel, und die Hülle blieb, erkannte MONIER, daß Zement auf Eisen haftet und erfand dadurch den seither so viel gebrauchten Eisenbeton, der den Bau dünner, aber fester Gewölbe, Pfeiler usw. gestattet.

Da im gebrannten Kalk, CaO, Kalzium an Sauerstoff gebunden ist, so lag der Versuch nahe, dieses Metalloxyd so wie andere Metalloxyde durch Glühen mit Koks zu verhütten. Prof. MOISSAN (Paris 1892) wählte dazu, weil das Kalzium sehr fest am Sauerstoff haftet, den bei der Aluminiumgewinnung erprobten elektrischen Ofen, bekam aber kein Kalzium, sondern **Kalziumkarbid**, CaC_2, weil das Kalzium im Moment des Entstehens vom Kohlenstoff in Reaktion gezogen wird und sich mit ihm vereinigt:

$$CaO + 3\,C = CaC_2 + CO.$$

Kalziumkarbid zerfällt sofort mit Wasser unter Rückbildung von Kalk und Entwicklung eines mit sehr heller und heißer Flamme brennenden Gases, des **Azetylens**, C_2H_2:

$$CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2.$$

Das Gas löst sich reichlich in Azeton (s. über dieses im 2. Teil des Buches), ist in dieser Form in Stahlflaschen füllbar und dient zum Beleuchten von Eisenbahnwagen usw. Die Hauptverwendung ist die zur „autogenen Schweißung“, d. h. zum Aneinanderschweißen hoch schmelzender Metalle, wie z. B. Eisen, ohne fremde niedrigschmelzende Lotmetalle.

Die Karbidindustrie entwickelte sich in den 1890er Jahren von Nordamerika aus, bekam aber besondere Bedeutung für Deutschland durch die Erfindung des **Kalkstickstoffs.** Dr. ADOLPH FRANK, derselbe, der die Bedeutung der Staßfurter Kalisalze erkannte (s. im nächsten Kapitel) und Dr. NICODEM CARO wollten ein neues Verfahren zur Darstellung von Zyansalzen für die Goldgewinnung erfinden und glaubten die dafür nötige Bindung von Stickstoff an Kohlenstoff durch Überleiten von Stickstoff über glühendes Kalziumkarbid herbeiführen zu können. Die Bindung trat tatsächlich ein, aber nur in geringem Maße im Sinne der erhofften Reaktion. Anstatt dessen bildete sich Kalziumzyanamid, $CaCN_2$, welches zwar auch eine Art Zyanverbindung ist, aber eine ungiftige, und welches außerdem zwei Stickstoffatome an einem Kohlenstoffatom gebunden enthält, statt wie beim Zyankalium nur ein Stickstoffatom.

Die von FRANK und CARO erstrebte Reaktion hätte zum Zyankalzium geführt

$$CaC_2 + N_2 = Ca(CN)_2.$$

Das Kalziumzyanamid dagegen entsteht nach der Gleichung:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

Das nach der letzten Gleichung gebildete Gemisch von Kalziumzyanamid und Kohlenstoff wird kurzweg Kalkstickstoff genannt. Es wird seit 1904 im Großbetrieb dargestellt, nachdem man erkannt hat, daß es im Ackerboden seinen Stickstoff in für die Pflanzen aufnehmbarer Form abgibt und demnach zu den **Kunstdüngern** gehört. So bezeichnet man die zum Düngen benutzten technischen Produkte im Gegensatz zum Stalldünger.

Die Anwendung künstlichen Düngers ist sehr alt. Die Römer düngten mit Holzasche (Kaliumkarbonat); der Nilschlamm enthält düngende Mineralstoffe (phosphorsaures und salpetersaures Kalium und Kalifeldspat); die Inkas brachten stickstoff-, phosphor- und kalihaltige Vogelexkremente (Guano) auf die Felder; im letzten Viertel des 18. Jahrhunderts begann die Einfuhr von Knochen (Kalziumphosphat) als Düngemittel nach England. Über alle diese Stoffe machte man sich die falsche Vorstellung, es seien Reizmittel für die Bodenkraft, ähnlich wie bei den menschlichen Nährstoffen die Gewürze. Man wußte nicht, daß ein unmittelbares,

großes und für jede Pflanzenart in bezug auf Menge und Art der Düngung besonderes Bedürfnis vorliege. Man sah irrtümlich im „Humus" den Hauptpflanzennährstoff. Diese Verhältnisse wurden erst durch Prof. JUSTUS LIEBIG in Gießen aufgeklärt, der im Jahre 1840 sein berühmtes Buch schrieb: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie." Darin ist zum ersten Male richtig und in den Umrissen erschöpfend die Frage beantwortet: Wovon leben die Pflanzen? Die Antwort lautete: Die Pflanzen nähren sich nicht, oder nicht vorzugsweise vom Humus, denn dieser ist ein Verwesungsprodukt der Vegetation, also eine Folge derselben, nicht ihre Ursache. Der pflanzliche Organismus baut sich vielmehr auf mit Hilfe der Kohlensäure der Luft, des Stickstoffs aus dem im Boden entstehenden Salpeter und der kalium- und phosphathaltigen Mineralien des Bodens. In früherer Zeit, bei geringer Bevölkerungsdichte, genügten die Bodenbestandteile zusammen mit dem Stalldung dem landwirtschaftlichen Bedarf. Mit steigender Bevölkerungszahl aber erwiesen sich die Erntebeträge als nicht ausreichend, um so mehr als der für die Pflanzen aufnehmbare Mineralgehalt des Bodens durch die Ernten immer mehr abnahm, und darum — sagte LIEBIG — müsse man der Natur zu Hilfe kommen und in chemischen Fabriken erzeugen, was zur Hebung der Fruchtkarkeit dem Boden zuzuführen sei.

Die auf diese Weise angeregte Kunstdüngerindustrie umfaßt: 1. Die Gewinnung von Stickstoffverbindungen; zwei davon, Ammoniumsulfat (S. **13**) und Kalkstickstoff wurden schon genannt; von der dritten, dem Salpeter, wird im nächsten Kapitel die Rede sein. 2. Die Kalisalze (auch hierüber s. im nächsten Kapitel). 3. Die Phosphate, von denen das Thomasmehl ebenfalls schon Erwähnung fand, und bei denen als nicht minder wichtig das **Superphosphat** zu nennen ist. Dieser Kunstdünger entsteht aus einem Rohstoff, der dem Kalkstein insofern ähnlich ist, als ebenso wie in letzterem das Kalzium an eine Säure gebunden ist, die Phosphorsäure. Das betreffende Mineral, $(PO_4)_2Ca_3$, wird Trikalziumphosphat oder Phosphorit genannt und findet sich in geringen Mengen in manchen Ackerböden, in großen Ablagerungen hauptsächlich in Algier, Florida und Südkarolina. Das Trikalziumphosphat als solches löst sich nicht in der Feuchtigkeit des Ackerbodens und wird darum von den Wurzeln nicht aufgenommen. Der Lösungsvorgang beginnt erst, indem das Mineral durch eine Säure in den löslichen Zustand übergeführt wird. Das geschieht durch die Kohlensäure der Luft; indessen ist deren Wirkung so schwach und langsam, daß eine ausreichende Düngung die Zufuhr von Trikalziumphosphat verlangt, das vorher schon durch eine stärkere Säure ganz in die lösliche Form übergeführt wurde. Zu diesem Zweck verrührt man Phosphorit mit Schwefelsäure.

Hierdurch entsteht aus dem Trikalziumphosphat ein Gemisch von Monokalziumphosphat und Kalziumsulfat:

$$(PO_4)_2Ca_3 + 2\,H_2SO_4 = (PO_4H_2)_2Ca + 2\,CaSO_4.$$

Dieses Gemisch wird Superphosphat genannt.

Der Kunstdüngerverbrauch ist mit der Bevölkerungszunahme stetig gestiegen, und zwar in Deutschland in der Spanne von 1890—1913 von 1,6 Millionen t auf rund 8,4 Millionen t. In derselben Zeit stiegen unsere Hektarerträge an Roggen von 11,8 dz[1]) auf 19,2 dz, an Weizen von 15,1 auf 23,5, an Kartoffeln von 101,7 auf 158,6 dz, was etwa zur Hälfte auf die vermehrte Verwendung von Kunstdünger, zur anderen Hälfte auf Züchtung ertragreicherer Pflanzen und andere rein landwirtschaftliche Maßnahmen zurückzuführen ist. Im Kriege fehlte Deutschland der Chilesalpeter, was zu vermehrter Darstellung von Kalkstickstoff und Ammoniumsulfat führte. Ferner fehlten Deutschland die Florida- und Tunisphoshate, und durch den Versailler Vertrag verlor Deutschland die Lothringer Eisenerze, welche den zweiten wichtigen Phosphatdünger, das Thomasmehl liefern (s. S. **37**). Unsere

[1]) 1 dz = 100 kg.

Landwirtschaft hat im Jahre 1923 rund 55 % weniger Phosphorsäure[1]) erhalten als im Jahre 1913. Es besteht also eine drückende Abhängigkeit von ausländischen Phosphoriten zur Darstellung von Superphosphat. Durch die Erfindung des Rhenaniaphosphates, welches aus bisher als minderwertig geltendem deutschem Phosphatgestein hergestellt wird, sucht man Abhilfe zu schaffen.

Wird Trikalziumphosphat zusammen mit Kohle und Kieselsäure geglüht, so bindet der Kohlenstoff den Sauerstoff, und die Kieselsäure den Kalk des Trikalziumphosphates, und **Phosphor** destilliert über:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,SiO_2 + 10\,C = 6\,CaSiO_3 + 10\,CO + P_4.$$

Eine ähnliche Reaktion findet beim Glühen von eingedampftem Harn statt, in dem sich Natrium-Ammonium-Phosphat befindet. Auf diese Weise wurde 1669 der Phosphor von BRANDT (Hamburg) entdeckt.

Erst im Jahre 1835 fand der Phosphor technische Anwendung, als an Stelle von Feuerstein, Stahl und Schwamm die von KAMMERER in Ludwigsburg erfundenen **Zündhölzer** traten. Die Hölzchen werden in geschmolzenen Schwefel oder geschmolzenes Paraffin getaucht und darauf in eine Zündmasse, bestehend aus Phosphor und solchen Substanzen, welche beim Reiben Sauerstoff abgeben, wie Bleisuperoxyd, PbO_2, oder Salpeter, KNO_3. Der sehr leicht entzündliche Phosphor gerät in Brand, und die Flamme überträgt sich auf den Schwefel oder das Paraffin und schließlich aufs Holz. Der hierzu verwendete sehr giftige und leicht an jeder Reibfläche entzündliche gelbe Phosphor geht durch Erhitzen bei Luftabschluß in die rote, weniger giftige und weniger leicht entzündliche Modifikation über. Hiermit imprägniert man die Reibfläche der seit 1868 aus Schweden kommenden Schachteln, während die Köpfe der Hölzer keinen Phosphor, sondern im wesentlichen nur Sauerstoffträger enthalten. Diese Trennung des Phosphors von der Oxydationsmischung verhindert spontane Entzündung und sonstige Unglücksfälle; daher der Name „Sicherheitshölzer“.

Fünftes Kapitel.

Kochsalz, Salpeter, Kalisalze.

Die in der Überschrift genannten Rohstoffe sind Salze der Alkalimetalle Natrium und Kalium, welch letztere nie in freiem Zustande in der Natur vorkommen, da ihre Verwandtschaft zu anderen Elementen zu groß ist. Natrium wird elektrochemisch gewonnen und hat eine gewisse technische Bedeutung (für Zyannatrium, Natriumsuperoxyd, Natriumamid). Kalium entzündet sich bei der Herstellung und wird nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln in kleinen Mengen dargestellt. Um so wichtiger sind die Salze der beiden Metalle.

Kochsalz (Chlornatrium, NaCl) ist für den menschlichen Organismus unentbehrlich und wird seit den ältesten Zeiten durch Eindunsten von Meerwasser und von Solen gewonnen. Der Atlantische Ozean enthält in 1 Liter etwa 28 g Salz, die Ostsee 8,7 g; der Gehalt der Solen schwankt von 11,8 (Kissingen) bis 224 g (Reichenhall) im Liter. Mit der Entwicklung des Bergbaues traten die Steinsalzlager als dritte Quelle der Gewinnung hinzu. In unserer Zeit kommt weniger als die Hälfte des Salzes (in Deutschland 590000 t im Jahre 1918) als Speisesalz in den Handel, die größere Menge (781000 t im Jahre 1918) dient als Gewerbesalz technischen Zwecken. Die erste wichtige technische Verwendung war die von dem Jatrochemiker J. R. GLAUBER (geb. 1604 in Karlstadt in Franken) gefundene Erwärmung des Kochsalzes mit Schwefelsäure, wobei **Natriumsulfat** („Glaubersalz“) und Chlorwasserstoff entstehen:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

---

[1]) Den Wert von Superphosphat und Thomasmehl bemißt man nach ihrem Gehalt an „Phosphorsäure“, exakter gesagt an Phosphorsäureanhydrid P_2O_5.

Glaubersalz wurde ursprünglich nur als Abführmittel verwendet, bis der Pariser Arzt NICOLAS LEBLANC im Natriumsulfat das geeignete Material zur Darstellung der **künstlichen Soda** („Leblanc-Soda") erkannte (1791). Soda ist wesentlich für Glashütten, Seifensiedereien und Bleichereien. Für diese Gewerbe bezog man Soda vor 1791 entweder wie im Altertum aus den ägyptischen Salzseen oder aus Spanien, wo durch Veraschen von Strandpflanzen Soda („Barilla") gewonnen wurde. Durch die Wirren der Revolutionszeiten versiegten diese Quellen für die französische Industrie. Hierdurch wurde LEBLANCs Erfindung veranlaßt, welche darin bestand, daß, nach dem im Prinzip noch heute ausgeübten Verfahren, das Natriumsulfat durch Glühen mit Kohle und Kalkstein in Soda (Natriumkarbonat, kohlensaures Natrium, Na_2CO_3) übergeführt wird:

$$Na_2SO_4 + 2\,C = Na_2S + 2\,CO_2.$$

Im Gegensatz zum Natriumsulfat reagiert das so entstandene Natriumsulfid (Na_2S) leicht mit Kalziumkarbonat:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Beide Reaktionen verlaufen gleichzeitig. Durch Auslaugen mit Wasser wird das Natriumkarbonat von dem unlöslichen Kalziumsulfid (CaS) getrennt. Eindampfen der Lösung ergibt die Soda.

Soda mit Kalk und Sand verschmolzen gibt Glas; Soda mit Kalk, Wasser und Fetten gekocht liefert Seife. Da die Erfindung der künstlichen Soda auf das reichlich vorhandene Kochsalz gestellt war, und die teure Barilla, ebenso die spärliche natürliche Soda nunmehr entbehrlich geworden waren, so war die große kulturelle Folge von LEBLANCs Erfindung die Verbilligung von Seife und Glas, also von Reinlichkeit und Licht. Um so tragischer war das Schicksal des Erfinders: Er endete, nachdem der Wohlfahrtsausschuß sein Patent enteignet hatte, durch Selbstmord im Armenhaus. In der Folge wurde Soda nächst der Schwefelsäure die Hauptgrundlage der anorganischen Großindustrie. In Deutschland erzeugte man im Jahre 1913 etwa 400000 t. Etwa $^1/_3$ davon wird auf „Kaustische Soda" (**Ätznatron, Natriumhydroxyd,** in wäßriger Lösung **Natronlauge** genannt) verarbeitet; Ätznatron wiederum dient: zur Verseifung von Fetten; zum Bleichen der Baumwolle; zum Merzerisieren (Glänzendmachen) von Baumwolle; zur Herstellung von metallischem Natrium, welches auf das bleichende Natriumsuperoxyd, auf Natriumamid für die Indigosynthese, auf Zyannatrium verarbeitet wird; als Hilfssubstanz bei der Überführung von Steinkohlenteerderivaten in Karbolsäure, Salizylsäure, Alizarin und andere Farbstoffe; zum Neutralisieren der Schwefelsäure beim Reinigen des Erdöls und seiner Destillate. Soda sowohl wie Ätznatron braucht man ferner zur Herstellung der zahlreichen Chemikalien, die als „Natriumsalze" die Eigenschaft haben, sich in Wasser zu lösen und dadurch dem jeweiligen Gebrauche zugänglich sind: doppelt kohlensaures Natrium, Borax, Natriumphosphat, Natriumsulfit, Natriumazetat, salizylsaures Natrium, zahlreiche sogenannte saure Teerfarbstoffe. —

Die Soda enthält nur das eine wertvolle Element des Chlornatriums, nämlich das Natrium. Daß auch dem **Chlor** eine große technische Bedeutung zukommt, ergab sich sofort, als SCHEELE dieses Element als gelbes Gas beim Kochen von Steinsalz mit Braunstein und Schwefelsäure entdeckte (1774), da die bleichende Wirkung des Chlors ihm auffallen mußte. Eine Verwendung hierfür war gegeben, als im Jahre 1793 in Nordamerika die Egreniermaschine zur raschen Trennung der Baumwollfasern von den Samenkörnern erfunden wurde, und nun solche Mengen von Baumwolle auf dem Weltmarkt erschienen, daß die alte Rasenbleiche nicht ausreichte, und die chemische Bleiche erfunden werden mußte. Sie besteht im sukzessiven Behandeln der Rohbaumwolle mit verdünnter Schwefelsäure, mit Natronlauge und mit Chlor, und da dieses als Gas schlecht zu handhaben ist, so brachte es TENNANT (Glasgow 1799) durch Überleiten über Ätzkalk in die Form des trans-

portablen **Chlorkalkes.** Das Chlor ist darin locker gebunden und kann leicht durch Zugabe von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und zur Wirkung gebracht werden. Seit jener Zeit ist der Chlorkalk eines der Haupterzeugnisse der anorganischen Großindustrie; als man später lernte, Gase in Stahlflaschen zu komprimieren, kam das Chlor auch in dieser Form auf den Markt. Chlorkalk ist das Hauptmittel zum Bleichen und zum Desinfizieren, Chlor benutzt man zum Entzinnen von Weißblechabfällen, zur Darstellung von chlorsaurem Kalium, von Chloroform, Chloralhydrat, Tetrachlorkohlenstoff (zur Extraktion von Fetten), und zu zahlreichen Synthesen in der Industrie der Farbstoffe und Heilstoffe.

Die von SCHEELE gefundene Darstellung des Chlors beruht darauf, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz der schon von GLAUBER beobachtete Chlorwasserstoff (HCl, in wäßriger Lösung **Salzsäure** genannt) entsteht, und daß der Chlorwasserstoff von dem gleichzeitig anwesenden Braunstein oxydiert wird:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = 2\,HCl + Na_2SO_4$$
$$4\,HCl + MnO_2 = 2Cl + MnCl_2 + 2H_2O.$$

Es lag also nahe, zuerst Chlorwasserstoff als solchen darzustellen und dann erst den Braunstein einwirken zu lassen, um so mehr als dann die Möglichkeit bestand, das Chlor des Kochsalzes je nach Bedarf in Form von Chlor oder von Salzsäure zu gewinnen, welch letztere an Vielseitigkeit zwar nicht mit der Schwefelsäure wetteifern kann, dennoch aber als starke Säure in mannigfacher Weise verwendbar ist. So rührig sonst die Industriellen waren, so ist doch dieser Fortschritt wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten erst durch die englische Alkaliakte (1863) erzwungen worden, welche den Alkali-, d. h. Soda- und Ätznatronfabriken vorschrieb, den Chlorwasserstoff, der beim Leblancverfahren entwich und gewaltigen Flurschaden anrichtete, in Wasser aufzufangen. Da hierbei die Mischung von Salzsäuregas und Wasser sich von selber erhitzt, und dadurch die Aufnahme des Gases seine Grenze findet, so mußten besondere Kühlvorrichtungen erfunden werden, die es gestatteten, die seit der Zeit im Handel befindliche konzentrierte Salzsäure herzustellen.

Die außerordentliche Rolle, welche Soda, Ätznatron und Chlor neben der Schwefelsäure im Lauf der Entwicklung der chemischen Industrie zufiel, hat ebenso wie bei der Schwefelsäure, so auch bei jenen Chemikalien die Erfinder auf verbilligende Verfahren sinnen lassen, welche wegen der vielen auf Soda, Ätznatron und Chlor gestellten Verrichtungen in hohem Maße der Volkswirtschaft zugute kamen. Die wichtigsten Errungenschaften dieser Art sind die Solvay-Soda und die Kochsalz-Elektrolyse.

Die Erfindung der **Solvay-Soda** (Ammoniaksoda) erfolgte 1863 durch den jungen Belgier ERNEST SOLVAY und beruhte auf der Beobachtung, daß sich aus einer Lösung von Kochsalz beim Einleiten einerseits von Kohlendioxydgas, andererseits von Ammoniakgas doppeltkohlensaures Natrium, $NaHCO_3$, ausscheidet, welches man abfiltrieren und durch Aufwand von wenig Wärme in Soda überführen kann:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl$$
$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Die Reaktion war, was SOLVAY nicht wußte, schon bekannt; sie war öfters zur Darstellung von Soda herangezogen worden, da ihr offenbarer Vorteil darin besteht, daß man keine Schwefelsäure und keine Glühtemperatur braucht wie beim Leblancverfahren. Alle Erfinder vor SOLVAY waren aber daran gescheitert, daß das Ammoniak mehr kostet, als die Soda einbringt, falls man es nicht fast restlos wiedergewinnt. Das gelingt im Kleinen durch Kochen der entstehenden Salmiaklösung mit Kalk:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2\,NH_3 + 2\,H_2O + CaCl_2.$$

Das gasförmig entweichende Ammoniak wird im Kreislauf wieder in das Verfahren eingeführt, indessen war das im Großbetrieb ohne große Verluste scheinbar unmöglich. Aber SOLVAYs konstruktives Geschick überwand diese Schwierigkeit, und zugleich hatte er das Glück, daß man gerade zu seiner Zeit die alten Kokereien in Destillationskokereien umwandelte, d. h. man begnügte sich infolge des Steigens der Kohlenpreise nicht mehr wie bisher nur mit dem Koks, sondern fing außerdem, wie es bis dahin nur in den Gaswerken geschehen war, auch Teer und Ammoniak auf. Die Folge war ein verstärktes Angebot von Ammoniak, welches nunmehr so billig wurde, daß es SOLVAY, gestützt auf seine vortreffliche Apparatur, mit Vorteil verwenden konnte. SOLVAY senkte den Durchschnittspreis der Tonne (wasserfreier) Soda von 400 (1868) auf 100 Mark (1884).

Eine grundsätzliche Verbilligung des Chlors und damit aller vom Chlor abhängigen Verfahren erfolgte 1868 durch DEACON, der an Stelle des teuren Braunsteins den kostenlosen **Luft**sauerstoff zur Oxydation von Chlorwasserstoff nutzbar machte, indem er letzteren zusammen mit Luft über eine glühende Kontaktmasse (mit Kupferchlorid getränkte Steine) leitete. Dieses Verfahren ist überholt worden durch die **Kochsalzelektrolyse,** darin bestehend, daß eine Salzlösung durch den elektrischen Strom in Chlor und Natrium gespalten wird. Ersteres entweicht gasförmig am positiven Pol und wird aufgefangen, das Natrium wird im Moment des Abscheidens am negativen Pol vom Wasser in Reaktion gezogen:

$$Na + HOH = NaOH + H.$$

Man erhält also außer dem Wasserstoff, der zur Ballonfüllung und zum Schweißen verwendbar ist, direkt Natronlauge. Die verwickelten Umwege über die Leblanc- und Solvay-Verfahren und die sich daran anschließenden kommen also in Wegfall. In derselben Weise entsteht aus dem noch zu besprechenden, dem Kochsalz ähnlichen Chlorkalium Chlor und Kalilauge, so daß dieses in seiner Gesasmtheit „Chloralkali-Elektrolyse" genannte Verfahren in der denkbar einfachten Weise die restlose Aufspaltung von Chlornatrium und Chlorkalium in ihre wertvollen Bestandteile gestattet. Dieser Weg war im Prinzip schon seit 1800 bekannt. Die Schwierigkeit bestand aber darin, daß Chlor und Natronlauge oder Kalilauge im Augenblick des Entstehens unter tiefgreifender Veränderung (Bildung von Hypochloriten) aufeinander einwirken und sie darum während der Elektrolyse restlos voneinander getrennt werden müssen. Erst im Jahre 1890 gelang es in der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, dieser apparativen Schwierigkeit Herr zu werden. Seit dieser Zeit werden die Hauptmengen an Chlor, Natronlauge und Kalilauge auf elektrochemischen Wege gewonnen. —

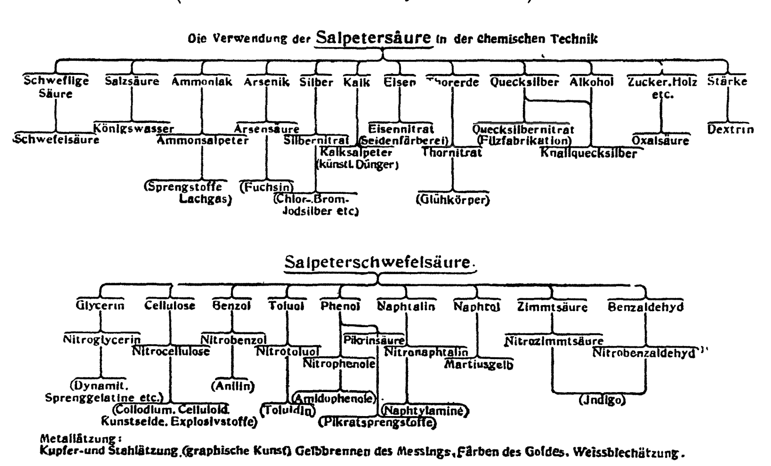
Salpeter ist der gemeinsame Namen für Kaliumnitrat (KNO_3, salpetersaures Kalium) und Natriumnitrat ($NaNO_3$, salpetersaures Natrium), die man auch als Kalisalpeter und Natronsalpeter unterscheidet.

Salpeter bildet sich beim Faulen tierischer und pflanzlicher Abfälle bei Gegenwart von Natrium- oder Kaliumverbindungen, wie Feldspaten oder künstlich hinzugebrachten Salzen. Der Vorgang der Fäulnis läuft in der Weise ab, daß der ursprünglich dem Eiweiß angehörige Stickstoff gebunden an Sauerstoff zur Bildung salpetersaurer Salze Anlaß gibt. Da sie in Wasser löslich sind, so werden durch Regen und Flüsse größere Anhäufungen von Salpeter im allgemeinen unmöglich gemacht. Dagegen findet man beträchtliche Mengen in heißen und regenarmen Gegenden, insbesondere Kalisalpeter in Bengalen und Ceylon und ein gewaltiges Lager von Natronsalpeter in Chile, welches während langer geologischer Zeiträume durch Absterben von Flora und Fauna von vielleicht maritimem Ursprung unter Hebung des Meeresbodens entstanden ist, eine Theorie, die allerdings bestritten wird.

Salpeter gibt beim Entzünden seinen Sauerstoff in energischer Weise an brennbare Stoffe ab; Salpeter, Holzkohle und Schwefel ist darum ein explosives Gemisch,

welches als **Schießpulver** wahrscheinlich im 12. Jahrhundert von den Chinesen zuerst verwendet wurde. Die Araber kannten die Herstellung raketenartiger Brandsätze, und als dann im 13. Jahrhundert in Deutschland die Feuerwaffen erfunden wurden, begann, mangels hinreichenden natürlichen Vorkommens, die künstliche Darstellung von Kalisalpeter auf den „Salpeterplantagen“: In Erdgruben wurden Küchenabfälle, Jauche, Harn oder Blut mit Kalk gemischt und lange Zeit der Einwirkung der Luft überlassen. Das allmählich auswitternde salpetersaure Kalzium verkochte man mit einer Lösung von Holzasche (Pottasche, Kaliumkarbonat, K_2CO_3), wobei Umsetzung unter Auskristallisierung von Kalisalpeter stattfand. Damit versorgte man das Kriegsgewerbe, und derselbe Kalisalpeter lieferte beim Erwärmen mit Schwefelsäure die schon genannte, zur Gold- und Silberscheidung benutzte Salpetersäure (s. S. 25). Man kann hierin den Beginn der chemischen Industrie erblicken.

Das alte Schießpulver („Schwarzpulver“) hat durch Erfindung des rauchschwachen Pulvers (s. bei Schießbaumwolle) sehr an Bedeutung verloren. Dem Salpeter aber fiel auf Grund von LIEBIGs Kunstdüngerlehre eine neue Rolle zu. Nachdem, wahrscheinlich im Jahre 1809, der Chilesalpeter durch TH. HÄNKE entdeckt worden war, erwies das Salz sich als ungeeignet zur Pulverbereitung, weil es Natronsalpeter ist, und dieser im Gegensatz zum Kalisalpeter die Luftfeuchtigkeit festhält. Jahrzehnte hindurch blieb das kostbare Mineral unbeachtet. Erst als sich LIEBIGs Kunstdüngerlehre zuerst auf dem Gebiete des Phosphors, dann des Kalis und endlich auch, gegen Unglauben und Widerstände, auf dem Gebiet des Stickstoffs durchgesetzt hatte, kam der Chilesalpeter zur Geltung. Ein ehemaliger britischer Kesselarbeiter, der sich Colonel NORTH nannte, organisierte im Jahre 1871 die Raffinierung und den Betrieb des Chilesalpeters, der von nun an in steigenden Mengen der Landwirtschaft aller Länder zufloß. Als Nebenprodukt wird Jod gewonnen (s. S. 68). Der Chilesalpeter spielte früher außerdem eine beherrschende Rolle in der chemischen Industrie, weil beim Destillieren des Salpeters mit Schwefelsäure **Salpetersäure** entsteht, und es eine andere Quelle für diese unentbehrliche Säure nicht gab. Die großeBedeutung der Salpetersäure ergibt sich aus beifolgender Übersicht (Deutsches Museum, München).



Salpetersäure, NO_3H, ist eine starke Säure, welche Metalle löst. Mit Silber gibt sie das salpetersaure Silber, welches im Gegensatz zum salzsauren und schwefelsauren Silber leicht in Wasser löslich und daher medizinisch und chemisch verwendbar ist. Im Molekül der Salpetersäure befindet sich die Nitrogruppe, NO_2, welche locker gebundenen Sauerstoff enthält, bei deren Eintritt in die Moleküle von Glyzerin, Zellulose und Karbolsäure Explosivstoffe entstehen. Bei der Behandlung von Benzol und anderen zyklischen Kohlenwasserstoffen mit Salpetersäure bilden sich die Zwischenprodukte zahlreicher Teerfarbstoffe.

Die Abhängigkeit der Landwirtschaft vom Salpeter und der Industrie von der Salpetersäure, und die begründete Befürchtung, der Chilesalpeter gehe einer baldigen Erschöpfung entgegen, waren seit Anfang dieses Jahrhunderts die Veranlassung zum Suchen nach anderen Quellen für Salpeter und Salpetersäure. Ein natürliches Vorkommen außer dem chilenischen gibt es, soweit geographisch bekannt, nicht. Aus diesen Gründen ist die **Stickstoffindustrie** geschaffen worden, deren Aufgabe es ist, den Stickstoff der Luft in solche Verbindungen (Luftsalpeter, Kalkstickstoff, Ammoniak) überzuführen, daß dadurch der Salpeter direkt oder indirekt ersetzt wird. Die ersten erfolgreichen Versuche wurden 1903 in Norwegen angestellt. Man leitete Luft durch den elektrischen Flammenbogen, wobei Stickstoff und Sauerstoff, die in der Luft nur gemischt sind, in dieselbe chemische Vereinigung eintreten, wie sie im Salpeter vorhanden ist. Das so erhaltene Produkt kommt als Norgesalpeter (Luftsalpeter) in den Handel. Das Verfahren hatte auch für Deutschland Bedeutung, bis durch die HABER-BOSCH-Synthese (s. S. 10) der Bedarf der Landwirtschaft an Stickstoffdünger in für uns besserer Weise gedeckt wurde, weil uns die Kohle zur künstlichen Darstellung von Ammoniak reichlicher zugänglich ist als die zur Darstellung von Norgesalpeter notwendige Wasserkraft. Die HABER-BOSCH-Synthese liefert uns ferner nicht nur Ammoniak, sondern auch Salpetersäure, nachdem Verfahren ausgearbeitet wurden, um die früher nur im Laboratorium ausführbare Verbrennung des Ammoniaks zu Salpetersäure in den Großbetrieb zu übertragen. —

Das Element Kalium ist im Granit, Basalt, Feldspat und anderen Mineralien weitverbreitet, auch enthält das Meerwasser Chlorkalium neben Chlornatrium. Bergmännisch förderbare in Wasser lösliche und darum für die Pflanzen aufsaugbare Kalisalze kommen aber in großem Ausmaße nur in Mitteldeutschland und im Elsaß vor. Sie ähneln in ihrer Einzigart und in ihrer Bedeutung für die Landwirtschaft dem Chilesalpeter, nur mit dem Unterschied, daß man für letzteren Ersatz gefunden hat, für die Kalisalze dagegen nicht. Die **Kalisalzlager** sind, wie man annimmt, entstanden durch Eindunsten eines vom Ozean abgeschnürten Binnenmeeres, welches das ganze heutige Mitteleuropa bedeckte, und das schließlich an den tiefsten Stellen unter der Einwirkung eines Wüstenklimas zu den Salzmassen zusammenschrumpfte, die wir heute vorfinden. Ein Zufall führte zu ihrer Entdeckung. Es mangelte in den 1840er Jahren in Preußen an Salz, weil die Salinen zu unergiebig waren. Man bohrte in Staßfurt auf Kochsalz und fand auch solches, aber erst in großer Tiefe, und darüber gelagert Kalisalze, mit denen man nichts anzufangen wußte und die man darum als „Abraumsalze“ auf die Halde warf. Zehn Jahre lang dauerte diese Mißachtung des kostbaren Düngerstoffes, bis sein Wert von Dr. ADOLPH FRANK, einem Schüler LIEBIGS, erkannt, und im Jahre 1861 mit der Verarbeitung und Verwendung der Kalisalze begonnen wurde. Die wichtigsten derselben sind: Carnallit, ein Doppelsalz aus Chlorkalium und Chlormagnesium ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$); Hartsalz, ein Gemenge von Chlorkalium, Chlornatrium und Magnesiumsulfat; Kainit, ein Doppelsalz aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$); Sylvinit, ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium. Ein Teil der Salze wird unter der Bezeichnung Düngerohsalze verkauft. Andere Salzmengen verarbeitet man durch Umkristallisieren, wobei Chlorkalium sich ausscheidet und Chlormagnesium mit Brommagnesium in Lösung geht. Das **Brom** wird gewonnen und auf Bromkalium usw. verarbeitet.

Die Förderung der Kalisalze ist von 2293 t (1861) auf 11607511 t (1913) und 8938738 t (1917) gestiegen. Der Absatz betrug:

	1913	1920
Inland	6046780 t	6893910 t
Ausland	5055960 t	2342525 t
	11103740 t	9236435 t

Die elsässischen Kalisalzgruben hat Deutschland an Frankreich verloren. Die Größe dieser Einbuße ergibt sich daraus, daß die elsässische Förderung 355341 (1913) und 1200000 t (1920) betrug. Im übrigen waren die ausländischen Bemühungen, Ersatz für die deutschen Kalisalze zu finden, wenig erfolgreich. Vergebens hat man während des Krieges in den Vereinigten Staaten von Nordamerika versucht, aus den Salzseen, den Salzsolen, der Melasse der Zuckerfabriken, dem Hochofen- und Zementofenstaub, welche alle mehr oder weniger Kali enthalten, einen wirtschaftlich anwendbaren Kunstdünger herbeizuschaffen.

Etwa 95% der Kalisalze werden in der Landwirtschaft abgesetzt, der kleine aber wichtige Rest wird in Form reiner Kaliumsalze[1]) von der chemischen Industrie auf Kaliumkarbonat, Kaliumhydroxyd, Kaliumnitrat, Kaliumbichromat, Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat, **Bromkalium** verarbeitet. Vielfach könnte man gerade so gut die Natriumsalze verwenden, man stellt aber die Kaliumsalze deshalb dar, weil sie sich wegen ihren guten Kristallisationsvermögens fabrikatorisch leicht abscheiden lassen. In anderen Fällen dagegen, und zwar bei Glas und Seife, haben die Kaliumverbindungen bestimmte Eigenschaften, die den entsprechenden Natriumverbindungen abgehen. Von Seife wird bei dem Kapitel „Fette" die Rede sein. Was das Glas angeht, so kommt hier die kombinierte Anwendung von Rohstoffen und Produkten in Betracht, die in diesem und dem vorhergehenden Kapitel erwähnt wurden:

Das **Glas** erfanden vor etwa 4000 Jahren die Ägypter durch Zusammenschmelzen von Sand, natürlicher Soda und Kalkstein in Gefäßen von Ton („Häfen"). Von den Ägyptern übernahmen die Römer diese Kunst, dann die Byzantiner, Araber und Venezianer. An Stelle von Soda wurde auch Holzasche (Pottasche, Kaliumkarbonat) genommen, und insbesondere in Böhmen entwickelte sich seit dem 14. Jahrhundert die Kaliglastechnik, indem die dort ansässige Zunft der Steinschneider durch Schleifen das schöne „Kristallglas" herstellte. Im 17. Jahrhundert kam in England das Bleiglas auf, verursacht durch die Einführung der Steinkohle. Weil letztere durch Flugasche den Schmelzfluß verunreinigte, arbeitete man in gedeckten Häfen. Die hierdurch eintretende Temperaturerniedrigung veranlaßte einen Zusatz von Mennige (s. S. 29), welche das Schmelzen erleichtert, und hiermit war man vom Kalikalkglas auf das Kalibleiglas gekommen, das durch seine leichte Formbarkeit und starke Lichtbrechung auffiel.

Die chemischen Vorgänge bestehen in Silikatbildungen, d. h. es entstehen die Natrium-, Kalium-, Kalzium-, Bleisalze der Kieselsäure. In der einfachsten Form lauten die betreffenden Gleichungen:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$
$$Si_2O + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + CO_2$$
$$SiO_2 + CaCO_3 = CaSiO_3 + CO_2.$$

$SiO_2 + PbO$ (durch Abspaltung von Sauerstoff aus der Mennige entstanden) $= PbSiO_3$. Wenn man nach den beiden ersten Gleichungen Sand und Soda oder Kaliumkarbonat ohne Kalkstein zusammenschmilzt, so entsteht das zum Konservieren von Eiern benutzte **Wasserglas**, also in Wasser lösliches Alkalisilikat. Erst durch Hinzutritt von Kalzium- oder Bleioxyd schwindet die Löslichkeit in Wasser. Die Zusammensetzung der Gläser ist aber durch diese Reaktionsgleichungen nicht erschöpft, vielmehr lösen sich in den Silikatschmelzflüssen noch beträchtliche Mengen Siliziumdioxyd (Quarz, Sand) auf, so daß Silikate etwa der Formel $Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$ (Natronglas), $K_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$ (Kaliglas), $Na_2O \cdot PbO \cdot 6\,SiO_2$ und $K_2O \cdot PbO \cdot 6\,SiO_2$ (Bleigläser) entstehen. Die Zusammensetzung der Gläser entspricht im allgemeinen nicht genau diesen Idealformeln, vielmehr erhält man Gemische. Das ist notwendig, denn nur Gemische erweichen beim Glühen allmählich, worauf die Formbarkeit des Glases beruht. Chemisch einheitliche Stoffe schmelzen und erstarren bei einer bestimmten Temperatur, was mit der Formbarkeit des Glases nicht vereinbar wäre. An Stelle von Alkalikarbonat kann man auch Alkalisulfat

[1]) Der Ausdruck Kaliumsalze ist exakter als das gebräuchliche Wort Kalisalze. Kalium ist das Element, Kali ist seine Sauerstoffverbindung K_2O, welche nie dargestellt wird, auf welche man aber nach alter, nur historisch zu begründender Gewohnheit den analytisch gefundenen Gehalten der „Kalisalze" umrechnet.

zusammen mit Kohle beim Glasschmelzen anwenden, wobei das Sulfat zu Sulfit reduziert wird, und dieses sich mit dem Siliziumdioxyd umsetzt:

$$2\,Na_2SO_4 + C = 2\,Na_2SO_3 + CO_2$$
$$Na_2SO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + SO_2.$$

Das Formen des Glases geschieht erstens durch geschicktes Aufblasen und Schwingen glühender Glasklumpen, die an einem hohlen Eisenrohr (Glaspfeife) sitzen; zweitens durch Pressen der glühenden Massen in eisernen oder anderen Formen; drittens durch Ausgießen der glühenden Masse und Flachdrücken durch Eisenwalzen. Letzteres wurde zu Ende des 17. Jahrhunderts in Frankreich zur Herstellung von Spiegelscheiben erfunden. Die übrigen Operationen, ebenso wie das kunstvolle Färben des Glases mit Metallen, Metalloxyden und -Sulfiden waren aus der ältesten Zeit der Glastechnik bekannt. Bis zu der Erfindung der künstlichen Soda durch LEBLANC (s. S. 47) war aber das Glas ein Luxusgegenstand. Zu einer billigen, von der Großindustrie gelieferten Massenware konnte es erst seit LEBLANCs Zeit werden; es wurde weiter verbilligt durch Einführung des nach LEBLANC gewonnenen Natriumsulfats (s. oben die Reaktionsgleichung), weil dieses noch wohlfeiler ist als künstliche Soda, und ferner durch die Erfindung des Wärmespeichers (s. S. 9) durch v. SIEMENS, weil hierdurch eine große Ersparnis an Kohle erzielt wird. Die neueste Entwicklung der Glasindustrie geht dahin, das mühsame Formen des Glases durch Blasen, Drehen und Schwingen maschinell zu verrichten und den Arbeitern abzunehmen.

Ein wichtiger Zweig der Glasindustrie, der besonders in Deutschland zu hoher Blüte entwickelt wurde, ist die Herstellung optischer Gläser. Die schon zu NEWTONS Zeit empfundene Unvollkommenheit der ersten Fernrohre und Mikroskope rührte daher, daß das Glas das Licht nicht nur bricht, sondern auch zerstreut. Die Lichtbrechung bewirkt die erwünschte Vergrößerung des betrachteten Objektes, die ungleichmäßige Brechung (Zerstreuung) der Lichtarten verschiedener Wellenlänge dagegen gibt farbige Ränder und macht die Bilder unscharf. 1814 begann der Physiker FRAUNHOFER mit der Messung der optischen Eigenschaften der verschiedenen Gläser und berechnete daraus, daß durch Kombinationen bestimmter Glassorten schärfere Bilder erzielbar sein müßten. Immerhin waren auch seine Versuche unvollkommen, weil ihm nur die alten Glassorten zur Verfügung standen. Als nun der Physiker und Astronom ERNST ABBE in Jena (1878) darauf hinwies, daß die Beschränktheit der Glassorten eine technologische Zufälligkeit, nicht aber eine Naturnotwendigkeit sei, stellte der westphälische Glastechniker OTTO SCHOTT eine Reihe neuer Glasproben her, denen er bisher nicht verwendete Bestandteile einverleibte, und sandte sie an ABBE zur optischen Prüfung. So begann die Erforschung der Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und optischen Eigenschaften unter Mitwirkung des Jenenser Universitätsoptikers ZEISS. Von der Unzahl durchprobierter Kombinationen erwiesen sich schließlich diejenigen als brauchbar, welche außer den alten Glaskomponenten auch die neuen Komponenten Borsäure, Tonerde, Zinkoxyd, Baryt und Phosphorsäure enthielten. Die im Jahre 1884 von ABBE und SCHOTT gegründete Firma SCHOTT UND GENOSSEN (Jena) brachte daraufhin optische Instrumente von bisher nicht erreichter Schärfe in den Handel, was wesentlich zum Aufschwung der Mikrobiologie beitrug. Auch das Jenenser chemische Geräteglas und das Thermometerglas sind wegen ihrer Widerstandsfähigkeit und Unveränderlichkeit unentbehrlich zur Herstellung wissenschaftlich einwandfreier Apparate. Seit dem Krieg ist man bemüht, gleichgute Glasinstrumente außerhalb Deutschlands herzustellen.

Zweiter Teil.

Rohstoffe von Land- und Forstwirtschaft und ihre chemische Veredlung.

1. Das Schlachtvieh.

Gras, Heu und andere einfachste Erzeugnisse der Landwirtschaft dienen zur Aufzucht des Schlachtviehs. Wo dessen Menge, wie z. B. in Südamerika, den Bedarf der Bevölkerung weit übersteigt, fällt der chemischen Industrie die Aufgabe zu, Fleisch in Dauerware zu verwandeln. LIEBIG versuchte es, indem er (1864) die Anregung zur Erfindung des Fleischextraktes gab; man erhält es durch Eindampfen des wäßrigen Fleischauszuges unter vermindertem Druck. Es ist indessen nichts anderes als ein willkommener Würzstoff ohne die nährenden Bestandteile des Fleisches. Das durch Erhitzen in verlöteten Büchsen vor Fäulnis geschützte Büchsenfleisch bedeutet eine teilweise Lösung des Problems, aber die weltwirtschaftlich bessere Maßnahme wurde erst seit 1880 durch die Entwicklung der Kältetechnik möglich. Durch abwechselndes maschinelles Verflüssigen und Verdampfen leicht komprimierbarer Gase (s. beim Ammoniak S. 10) in Apparaten, die in Salzlösungen stehen, sinkt der letzteren Temperatur auf etwa —10^0 Celsius. Die Salzlösungen bleiben hierbei flüssig und zirkulieren in Röhren innerhalb der Räume, in denen das Fleisch aufbewahrt oder verschifft wird. Dieses **Gefrierfleisch** ist haltbar, weil die Fäulniskeime bei $+4^0$ unwirksam werden. Argentinien liefert die Hälfte der Weltproduktion. Große Mengen kommen aus Uruguay, Brasilien, Australien und Neuseeland.

Das auf den Schlachthöfen abfallende Blut hat großen Nährwert und wird hauptsächlich zur Wurstbereitung, für Dünger- und Fütterungszwecke verarbeitet. Durch Gerinnenlassen, Abscheiden des Blutfarbstoffes und Eindampfen des fast farblosen Blutserums erhält man Albumin (Eiweiß) zum Fixieren von Pigmenten beim Kattundruck. Im lebenden Blutserum von Tieren, insbesondere Pferden, entstehen beim Einspritzen kleiner Mengen bakterieller Gifte (Diphtherie, Tetanus, Ruhr usw.) die vom Körper geschaffenen Gegengifte, die dann durch Aderlaß und Abtrennen des Blutfarbstoffes gewonnen werden. Es sind dies die von BEHRING erfundenen **Heilsera.**

Die Knochen bestehen zum größten Teil aus Trikalziumphosphat mit etwas Kalziumkarbonat und hatten ehedem Bedeutung als Düngemittel, als die Mineralphosphate noch nicht entdeckt waren (s. S. 44). Wichtiger ist die Gewinnung von **Knochenleim;** die Knochen werden zuerst mit Benzin entfettet und dann in Salzsäure gelöst, wobei der Leim zurückbleibt, oder man löst nach dem Entfetten die Leimsubstanz mit siedendem Wasser; der aus sorgfältig gereinigten Knochen erhaltene Leim wird Gelatine genannt.

Die Häute werden durch Gerben auf **Leder** verarbeitet. Die rohen Häute sind hart und faulen bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Leder ist geschmeidig und haltbar. Die Rohhaut wird von der „Oberhaut" mit den daran sitzenden Haaren und von der „Unterhaut" und den daran haftenden Fleischteilen befreit, und der so bloßgelegte mittlere Teil, die „Lederhaut" wird in wäßrige Lösungen der Gerbmittel eingehängt. Es sind das teils Pflanzenstoffe, deren Anwendung seit mindestens

4000 Jahren bekannt ist (Lohgerberei), teils Kochsalz und Alaun (Mineralgerberei), teils Tran (Sämischgerberei), teils die seit etwa 30 Jahren angewandten Chromsalze (Chromgerberei). Das mit pflanzlichen Gerbstoffen hergestellte „lohgare" Leder bildet bei weitem die Hauptmenge, und unter den hierfür benutzten Gerbstoffen (s. S. 76) stehen die ausländischen, insbesondere tropischen, wegen ihres hohen Gerbstoffgehaltes an erster Stelle. Unter den gegerbten Häuten überwiegen die auf Sohlleder verarbeiteten Rindshäute. Geringer, obzwar ebenfalls beträchtlich ist die Verwendung von Kalb-, Schaf-, Roß- und Ziegenfellen. Die deutsche Viehzucht deckt nur einen Teil des Bedarfs unserer Lederindustrie. Die Hauptmenge muß aus Südamerika, Indien und anderen Ländern eingeführt werden. Das gleiche gilt für die Gerbstoffe. —

Das technisch sehr wichtige Fett des Schlachtviehs wird im nächsten Abschnitt besprochen.

2. Die Fette.

Fette werden von tierischen und von pflanzlichen Organismen erzeugt. Fette, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, werden Öle genannt; man spricht deshalb auch von „Fetten und Ölen".

Diese Öle sind verschieden von den Mineralölen (s. S. 20). Letztere enthalten in reinem Zustand nur Kohlenstoff und Wasserstoff und sind vollkommen einheitlich im Aufbau. Die Fette und die zu ihnen gehörenden Öle dagegen enthalten stets auch Sauerstoff und bestehen aus zwei verschiedenen Arten von Komponenten, dem Glyzerin und den Fettsäuren. Hierauf beruht der Nährwert der Fette, da jene Komponenten verdaulich sind, und ferner sind die mannigfachen technischen Anwendungen der Fette durch diese Eigenart der Zusammensetzung bedingt, weil man durch Spaltung Glyzerin und Fettsäuren gewinnen und diese in besonderer Weise verarbeiten kann.

Glyzerin gehört in die Klasse der Alkohole und hat die Formel $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$. Die sogenannten gesättigten Fettsäuren entsprechen der allgemeinen Formel $CH_3\,(CH_2)_x\,COOH$, und die allgemeine Formel eines Fettes läßt sich so ableiten, daß man 1 Molekül Glyzerin mit 3 Molekülen Fettsäure unter Austritt von 3 Molekülen Wasser vereint denkt:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\,CH_3\,(CH_2)_xCOOH = \begin{array}{l} CH_2 \cdot OOC\,(CH_2)_xCH_3 \\ | \\ CH \;\cdot OOC\,(CH_2)_xCH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot OOC\,(CH_2)_xCH_3 \end{array} + 3\,H_2O$$

x kann verschiedene Werte annehmen, wie z. B. in der Buttersäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ und in der Stearinsäure $CH_3(CH_2)_{16}\,COOH$. Bei der Buttersäure ist $x = 2$, in der Stearinsäure sind 16 CH_2-Gruppen aneinander gesetzt. Dazwischen sind die verschiedensten Werte möglich, wie z. B.:

Kapronsäure $CH_3(CH_2)_4\,COOH$,
Kaprylsäure $CH_3(CH_2)_6\,COOH$,
Kaprinsäure $CH_3(CH_2)_8\,COOH$,
Laurinsäure $CH_3(CH_2)_{10}\,COOH$,
Palmitinsäure $CH_3(CH_2)_{14}\,COOH$

und andere. Die Mannigfaltigkeit wird noch dadurch vergrößert, daß viele Fettsäuren ungesättigt sind, d. h. weniger Wasserstoff haben als der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs entspricht, so z. B. die Ölsäure $CH_3(C_{16}H_{30})\,COOH$, die Linolsäure $CH_3(C_{16}H_{28})\,COOH$.

Alle diese Fettsäuren und viele andere hier nicht aufgeführte finden sich in der Natur in der genannten Art an Glyzerin gebunden. Man nennt solche Verbindungen Glyzeride. Die große Mannigfaltigkeit der Fette und Öle erklärt sich aus der großen Anzahl der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, die im tierischen und pflanzlichen Körper mit dem Glyzerin zusammentreten, und ferner daraus, daß die Natur in einem und demselben Fett oder Öl verschiedene Glyzeride mischt, wie daraus ersichtlich, daß in der Butter sich die Glyzeride von Butter-

säure, Kapronsäure, Kaprylsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure befinden.

Tierische Fette wie Rindertalg und Schweineschmalz gewinnt man durch Abtrennen des Fettgewebes von Fleisch, Knochen usw., Zerkleinern und Ausschmelzen in Kesseln über der Flamme oder mit Wasserdampf. Knochenfett wird nach dem Entleimen durch Extraktion mit Benzin erhalten. Das Butterfett ist in Form feinster Kügelchen im Wasser der Milch suspendiert, welche im übrigen Milchzucker, Eiweiß (Kasein) und Salze gelöst enthält. Die Frage der Gewinnung von Milch und Milchfett als Dauerwaren ist ebenso wichtig wie schwierig. Die Schwierigkeit besteht darin, daß die Kuhmilch vom Euter und vom Stall her mit Mikroorganismen infiziert ist, die bei längerer Einwirkung den Milchzucker zu Milchsäure vergären. Die Milchsäure fällt das Kasein aus (dicke Milch). Die Sterilisierung der Milch durch Erhitzen (Pasteurisieren) vernichtet die Mikroorganismen zum größten Teil, beeinflußt aber den Geschmack der Milch ungünstig. Am besten gelingt die Sterilisierung durch Herstellung von Trockenmilch, da Mikroorganismen Feuchtigkeit brauchen. Nach dem neuesten, von Dr. KRAUSE erfundenen Verfahren wird Milch durch Rotation in einem Behälter verstäubt, der von warmer Luft durchstrichen ist. Die hierdurch sofort getrockneten Tröpfchen sinken als Pulver zu Boden, und dieses enthält die Nähr- und Geschmackstoffe in unveränderter haltbarer Form; durch Zusatz von Wasser entsteht eine scheinbar frische Milch.

Soll die Milch auf Butter verarbeitet werden, so bringt man sie nach dem 1875 von LAVAL erfundenen Verfahren in Zentrifugen, welche das leichtere Fett (Rahm) von der schwereren Milchflüssigkeit zu trennen gestatten. Die betreffenden in der Zentrifuge sich bildenden Schichten werden durch eingetauchte Röhren getrennt abgehebert. Der Rahm gibt beim Schütteln oder Schlagen Butter, indem sich die Fettkügelchen zusammenballen. Der Fettgehalt soll mindestens 80 % betragen.

Auf Anregung von Napoleon III. wurde als Ersatz für Butter in Kriegszeiten die Margarine erfunden. Diese Bezeichnung ist auf einen Phantasienamen zurückzuführen, welchen der Chemiker CHEVREUL, der die Fettsäuren entdeckte (1811), einer Säure $C_{15}H_{30}O_2$ gab, die er (irrtümlich) in den Fetten vermutete. Die Erfindung der Margarine beruhte auf der Erwägung, daß Butter deshalb so leicht verdaulich ist, weil sie infolge ihres niedrigen Schmelzpunktes in der Wärme des Magens schmilzt und darum sofort resorbiert wird. Wenn man also andere Öle und Fette so mischt, daß sich eine ebenso leicht schmelzende Masse bildet, so muß das Ergebnis etwas Butterähnliches sein. Zu dem Zwecke wird Rindertalg geschmolzen und dann auf 25—35^0 abgekühlt. Bei dieser Temperatur erstarrt der Hauptteil der hochschmelzenden Glyzeride der Palmitin- und Stearinsäure, während ein geringerer Teil zusammen mit der Hauptmenge des niedrig schmelzenden Glyzerides der Ölsäure flüssig bleibt. Dieser letztere Teil („Oleomargarine“) wird abgepreßt und mit anderen leicht schmelzenden Fetten oder mit Ölen (Kokosfett, Palmkernöl oder andere) unter Zusatz von Milch und unter Erwärmen verrührt. Die Milch gibt den Buttergeschmack, gelber Möhrenfarbstoff die Butterfarbe. Die Mischung erstarrt in Eiswasser zu butterähnlichen Massen. Margarine ist unentbehrlich geworden, allerdings fehlen ihr die in der Milch und der Butter enthaltenen „Vitamine“. Man versteht darunter chemisch noch nicht erforschte Stoffe, die zwar in sehr geringen Mengen in den rohen Nahrungsmitteln enthalten, trotzdem aber für die Gesundheit unentbehrlich sind. Die Vitamine wurden im ungeschälten Reiskorn entdeckt und bilden einen Hauptgegenstand der neueren chemisch-physiologischen Forschung.

Wichtige tierische Fette sind die Fischöle und Trane, seit NORMANN (1902) gezeigt hat, daß die in ihnen enthaltenen ungesättigten, riechenden Glyzeride durch Anlagern von Wasserstoff bei Gegenwart von katalytisch wirkendem Nickel in ge-

sättigte, geruchlose Glyzeride überführbar sind. Hierdurch werden die Trane fest („Fetthärtung“) und zur Verarbeitung auf Seife und teilweise auch als Speisefette brauchbar.

Die **pflanzlichen Öle und Fette** sind in den Samen und, in einigen Fällen, in den Früchten enthalten. Die Gewinnung erfolgt entweder durch Auspressen, oder durch Extrahieren aus den zerkleinerten Rohstoffen mit einem flüchtigen Lösungsmittel. Als wichtig sind zu nennen Leinöl, Rüböl, Baumwollsamenöl, Olivenöl, das tropische Erdnußöl, Rizinusöl, Kokosnußöl, Palmöl, Kakaofett.

Bei der technischen Verwendung der Fette und Öle kann man vom chemischen Standpunkte unterscheiden: die Verwendung der ungespaltenen und der gespaltenen Glyzeride.

In ungespaltenem, also chemisch nicht verändertem Zustand dienen die sogenannten **trocknenden Öle** (insbesondere Leinöl, ferner Mohnöl, chinesisches Holzöl) zur Herstellung von Anstrichfarben, Lacken und Linoleum; erst nach der Verwendung erfolgt eine charakteristische chemische Veränderung des Öles durch den Luftsauerstoff.

Trocknende Öle sind solche, welche an der Luft allmählich erhärten und dadurch auf dem bestrichenen Gegenstand haltbare Überzüge bilden. Der Vorgang ist aber kein Trocknen im gewöhnlichen Sinne (Verdampfung von Feuchtigkeit), sondern eine Sauerstoffaufnahme an denjenigen Stellen des Moleküls, wo sich infolge Wasserstoffmangels ungesättigte (doppelt aneinander gebundene) Kohlenstoffatome befinden. Mit dieser chemischen Veränderung des Öles ist eine physikalische Umwandlung verbunden: das Öl wird fest. Das Prinzip der Herstellung von **Anstrich- und Malerfarben** beruht also einfach darauf, daß Pigmente mit einem trocknenden Öl, vorzugsweise Leinöl, verrieben und aufgepinselt werden. Die Luft besorgt dann das übrige, und die entstehende Sauerstoffverbindung, das filmartige „Linoxyn“ verbindet das Pigment mit dem Untergrund. Das „Trocknen“ derartiger Ölfarben läßt sich durch vorheriges Kochen des Öles mit kleinen Mengen von „Sikkativen“ beschleunigen. Es sind das Verbindungen des Bleis oder Mangans, welche die Sauerstoffaufnahme katalytisch fördern. Ein derartig vorbereitetes Leinöl nennnt man Leinölfirnis.

Lacke bestehen aus Mischungen von Harzen, die in Terpentinöl gelöst sind, mit Leinöl. Das Lösungsmittel verdunstet, das entstehende Linoxyn verbindet das glänzende Harz mit dem bestrichenen Untergrund. Je nach der Art des Lackes (Möbellack, Fußbodenlack, wetterbeständiger Lack usw.) muß die Art des Harzes eine besondere sein. (Über Harze und Terpentin s. S. 77.)

Ölfarben und Lacke sind schon seit Jahrhunderten bekannt. Linoleum wurde im Jahre 1860 von F. Walton erfunden. Leinölfirnis fließt über lange, senkrecht hängende Gewebe eines billigen und festen Textilstoffes, der Jute (s. im nächsten Kapitel). In dem Maße wie der Firnis von oben nach unten tropft, wird er fest. Das entstandene Linoxyn wird mitsamt der Jute zerkleinert und mit einem Harz (Kolophonium) zusammengeschmolzen. Den so entstandenen „Linoleumzement“ mischt man mit pulverförmigem Kork (von der Rinde der mittelmeerländischen Korkeiche, meist Abfall der Stopfenfabrikation) oder mit Sägespänen und mit Mineralfarben (Eisenoxyd, Bleichromat und andere farbige anorganische Pigmente); das ganze wird sodann mittels geheizter Walzen auf Jutegewebe aufgepreßt. Auch hier also bildet das Linoxyn die feste Schicht, deren Widerstandsfähigkeit durch Harz, Kork, Sägespäne und Jute noch erhöht wird. Es ist ein fester und billiger Fußbodenbelag, der an beschädigten Stellen ausgewechselt und erneuert werden kann. Ein ähnliches Erzeugnis ist Wachstuch, welches mit Wachs nichts zu tun hat, sondern aus Gewebe besteht, das mit Leinölfirnis und Mineralfarben bestrichen ist.

Die Hauptmenge des in Deutschland für die genannten Industriezweige notwendigen Leinöls wird aus argentinischer Leinsaat gewonnen. Auch Jute (Indien),

Harze (Nordamerika und andere überseeische Länder), Kork (Mittelmeerländer) sind Einfuhrwaren. Es besteht also hier eine starke Abhängigkeit vom Ausland.

Die technische Verarbeitung von Fetten und Ölen durch Spaltung der Glyzeride umfaßt die Herstellung von Seifen, Kerzen und Glyzerin, welch letzteres zu einer Reihe von Verwendungen, insbesondere zur Industrie der Explosivstoffe führt.

Seife entsteht durch Verkochen von Fetten (und Ölen) mit Natronlauge oder Kalilauge. Hierdurch wird das Fett in seine natürlichen Komponenten, Fettsäuren und Glyzerin, gespalten. Die Fettsäuren bilden mit Natronlauge fettsaures Natrium (**Kernseifen**), mit Kalilauge fettsaures Kalium (**Schmierseifen**).

Dieser alte Vorgang der Seifensiederei wurde erst seit Beginn des 19. Jahrhunderts der chemischen Deutung zugänglich:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OOC(CH_2)_xCH_3 \\ | \\ CH \ \cdot OOC(CH_2)_xCH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot OOC(CH_2)_xCH_3 \end{array} + 3\,NaOH = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\,CH_3(CH_2)_xCOONa$$

Entsprechend lautet die Gleichung mit 3 KOH.

Seife scheint im alten Germanien oder Gallien erfunden worden zu sein und wird von dem römischen Arzte Cl. GALENUS (geb. 131 n. Chr.) als dorther stammendes Reinigungsmittel erwähnt. Man reinigte sich vor Erfindung der Seife mit Walkerde, welche ebenso wie Seife die Eigenschaft hat, die Schmutzteile zu emulgieren und dadurch von der Haut zu entfernen. Wahrscheinlich ist die Erfindung der Seife darauf zurückzuführen, daß unsere Altvordern oder ihre gallischen Nachbarn zum Zwecke der Tätowierung Fett, Kalk und Holzasche zusammenkochten, um so eine Grundlage zur Einbringung gefärbter Erden zu schaffen. Das bei jenem Kochen eintretende gewaltige Schäumen muß die Aufmerksamkeit auf die so entstandene Seife gelenkt haben. Das vorzügliche südfranzösische Olivenöl gab vom 9. Jahrhundert ab Veranlassung zur Herstellung der bekannten „Marseiller Seife“. Sehr verbilligt wurde die Seife durch LEBLANCs künstliche Soda (1791).

Zur Seifenfabrikation eignen sich alle nicht zu teuren tierischen und pflanzlichen Fette und Öle, insbesondere nimmt man Rinder- und Hammeltalg, Pferdefett, Knochenfett, Olivenöl, Palmöl, Leinöl, Baumwollsamenöl. Es wird mit Kalilauge oder Natronlauge verkocht, die sich der Seifensieder nicht mehr wie in früherer Zeit aus Pottasche oder Soda und Kalk herstellt, vielmehr liefert die chemische Industrie jene Alkalien. Beim Erkalten scheiden sich die Seifen ab; das entstandene **Glyzerin** bleibt in Lösung in der sogenannten Unterlauge und ging in früheren Zeiten in die Abwässer, schon allein deshalb, weil man nichts von der Existenz des Glyzerins wußte. Es wurde erst von SCHEELE (1742—1786) entdeckt. Auch in unserer Zeit ist die Gewinnung des Glyzerins aus der Seifenunterlauge nicht immer lohnend. Besser gewinnt man es, indem man die Fette nicht durch Alkalilaugen, sondern mit Wasserdampf spaltet, ein Verfahren, welches ebenfalls „Verseifen“ genannt wird, obgleich keine Seife dabei entsteht, und welches erst erfunden werden konnte, nachdem CHEVREUL die Natur der Fette aufgeklärt hatte. Die Verseifung findet in geschlossenen Kupfergefäßen statt, in denen man das Fett 6—12 Stunden lang der Einwirkung stark gespannten Dampfes aussetzt. An Stelle der Seifen entstehen die **Fettsäuren** neben Glyzerin. Erstere sind in Wasser unlöslich und darum leicht abtrennbar. Das mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Glyzerin findet sich in dem kondensierten Wasserdampf. Es ist eine ölige, bei 270^0 siedende Flüssigkeit. Die Trennung vom Wasser erfolgt durch Wegdampfen des letzteren unter vermindertem Druck.

Die abgeschiedenen Fettsäuren sind, je nach der Zusammensetzung der gespaltenen Fette, teils flüssig, teils fest. Man wählt die Fette so, daß die festen Fettsäuren vorwalten. Sie werden **Stearin** genannt und bestehen der Hauptsache

nach aus einem Gemisch von *Stearinsäure* und *Palmitinsäure*, das auf **Kerzen** verarbeitet wird. Hierzu dienten in früheren Zeiten das *Bienenwachs* und der *Talg*. Bienenwachs ist ein teurer, wohlriechender, edler Rohstoff. Chemisch ist es ein Ester des hochmolekularen Myrizilalkohols und der Palmitinsäure von der Formel $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$ gemischt mit Zerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, und Zerylzerotat, $C_{27}H_{53}O_2 \cdot C_{27}H_{55}$. Die Masse wird um den Docht herumgelegt, und das ganze formt man, indem man es durch Lochungen verschiedener Weite hindurchzieht („Kerzenziehen"). Beim Anzünden verbreitet sich Wohlgeruch, und mit Recht hält der kirchliche Kultus an dieser Kerzenart fest. Es ist die milde, vornehme Beleuchtungsart der Vergangenheit und wurde leider durch die grellen Errungenschaften der Neuzeit verdrängt. Bienenwachs wird mit dem Zeresin des galizischen Erdwachses verfälscht. Da die echten Wachskerzen im Hausgebrauch nur für reiche Leute erschwinglich waren, so erfand man die *Talgkerzen*. Der Rindertalg („Unschlitt") schmilzt durch die Hitze der Flamme und krümmt sich; infolgedessen schmort der Docht, so daß er mit der „Lichtputzschere" gestutzt werden mußte.

> Wüßte nicht, was sie Besseres erfinden könnten,
> Als wenn die Lichter ohne Putzen brennten,

sagte GOETHE. Diese Erfindung reifte ein Jahr vor seinem Tode aus, nachdem CHEVREUL die vom Glyzerin abgetrennten festen Fettsäuren entdeckt hatte. Diese, insbesondere die Palmitin- und Stearinsäure des Stearins, erweichen viel weniger leicht als das ungespaltene Fett. Stearin verbreitet zwar keinen Wohlgeruch, aber es ist fast geruchlos und bildet ein starres, gutes Kerzenmaterial, welches man in metallenen Formen um die Dochte herumgießt. CHEVREUL, welcher im Jahre 1825 zusammen mit seinem berühmten Kollegen GAY-LUSSAC die ersten Stearinkerzen fabrizieren wollte, scheiterte an den technischen Schwierigkeiten, obgleich er die Chemie der Fette geschaffen hatte. Im Jahre 1831 entstand in Wien die erste erfolgreiche Kerzenfabrik. In unserer Zeit werden Kerzen sowohl aus Stearin als uch aus dem *Paraffin* des Erdöls oder des Braunkohlenteers hergestellt. Stearin nd Paraffin gemischt geben die „Kompositionskerzen".

Das bei der Fettspaltung gewonnene *Glyzerin* ist strukturchemisch den Zukkern verwandt und schmeckt süß. Daher gab ihm CHEVREUL, der in der Zeit lebte, wo alle Chemiker Griechisch verstanden, den Namen. Man braucht es neben Zucker zum Süßen von Likören, außerdem aber zu vielen anderen Zwecken: in der Kosmetik als Träger von Stoffen, die in die Haut eindringen sollen; zur Herstellung von Salben; als viskosen Zusatz zur Druckerschwärze; als nicht-frierenden Bestandteil der Sperrflüssigkeit für Gasuhren. Die Hauptverwendung aber ist die zur Darstellung von **Nitroglyzerin.**

Wenn man Glyzerin in ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure tropfen läßt, so trübt sich die anfangs klare Mischung durch eine plötzlich eintretende Reaktion und die Abscheidung eines schweren Öls, das bei unvorsichtiger Handhabung oder durch Schlag und Stoß mit gewaltiger Wirkung explodiert. Diese Entdeckung machte Prof. ASKANIO SOBRERO (Turin 1846).

Die Reaktion verläuft in der Weise, daß unter der wasserbindenden Wirkung der Schwefelsäure sich ein Trinitroester des Glyzerins bildet:

$$\begin{array}{lcl} CH_2OH & & CH_2 \cdot ONO_2 \\ | & & | \\ CHOH + 3\,NO_3H & = & CH \cdot ONO_2 + 3\,HOH \\ | & & | \\ CHOH & & CH_2 \cdot ONO_2. \end{array}$$

Die Gruppen — $O \cdot NO_2$ der Salpetersäure treten also dorthin, wo vor Spaltung des Fettes die betreffenden Gruppen der Fettsäuren saßen. Auch letztere enthalten Sauerstoff, aber er ist fest gebunden und harmlos. Der Sauerstoff der Salpetersäure aber überträgt sich durch „intra-molekulare Verbrennung" auf Kohlenstoff und Wasserstoff des Glyzerins, und nach der Gleichung

$$2\,C_3H_5(ONO_2)_3 = 6\,CO_2 + 5\,H_2O + 3\,N_2 + O$$

entwickelt sich aus 1 kg Nitroglycerin eine Gasmenge, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur eine mehr als 700fache Volumvermehrung bewirken würde. Da aber außerdem eine so große Wärmemenge entwickelt wird, daß die Explosionsgase sich auf 3000—3500° erhitzen, so nehmen die aus 1 kg des Explosivstoffes entstehenden Gase einen Raum von etwa 9850 Liter ein.

Die „Brisanz" der Explosion ist sehr groß, d. h. die Explosionswelle pflanzt sich mit großer Geschwindigkeit durch die Masse des Explosivstoffes fort. Derartige Geschwindigkeiten sind meßbar, und im Falle des Nitroglyzerins ergaben sich 1800 m pro Sekunde, während die Explosionswelle des alten aus Kohle, Salpeter und Schwefel bestehenden Schwarzpulvers sich nur mit 300 m pro Sekunde fortpflanzt. Darin bestand die grundsätzliche Bedeutung der Erfindung des Nitroglyzerins; es ist wegen seiner Brisanz ein „Sprengstoff", und löst darum Wirkungen aus, die mit Schwarzpulver nicht zu erreichen sind. Letzteres ist ein „Schießstoff" oder „Treibmittel", und soll auch nichts anderes sein, denn wegen der geringeren Brisanz treibt es das Geschoß aus dem Lauf heraus, ohne, wie es das Nitroglyzerin tun würde, den Lauf zu sprengen.

Das Nitroglyzerin blieb jahrzehntelang ungenutzt, weil es sich als zu gefährlich erwies. Es explodierte bei geringfügigen Anlässen und in unkontrollierbarer Weise. Die „Handhabungssicherheit", dieses Postulat der modernen Explosivstofftechnik, gab ihm erst 1867 ALFRED NOBEL durch Vermischen des Nitroglyzerins mit $^1/_3$ seines Gewichtes eines indifferenten Pulvers (Kieselguhr, Infusorienerde oder Holzmehl). Das so erfundene **Dynamit** explodiert durch einen geeigneten „Initialzünder". Es ist dies neben den schon genannten Sprengstoffen und Schießstoffen die dritte Art von Explosivstoffen, und zwar dienen die Initialzünder (auch einfach „Zündstoffe") genannt nicht selber zum Sprengen oder Schießen, sondern sie sollen nur durch eine kleine Explosion den Anstoß dazu geben, daß die weit größere Explosionsenergie der Spreng- und Schießstoffe mit Sicherheit zu Entfaltung kommt. Am meisten verwendet wird das aus Quecksilber, Alkohol und Salpetersäure dargestellte **Knallquecksilber** (s. S. 30), $Hg(CNO)_2$, mit dem seit 1815 die „Zündhütchen" gefüllt werden.

Ähnlich wie Nitroglyzerin läßt sich Zellulose (s. über diese im folgenden Kapitel) in Form von Baumwolle oder in Form des aus Holz gewonnenen „Zellstoffs" mit Salpetersäure und Schwefelsäure in Nitrozellulose (Schießbaumwolle) überführen. Diese Reaktion fand 1846 Prof. SCHÖNBEIN. Nitrozellulose ist ein vorzügliches Treibmittel für Geschosse, wenn es in einem Lösungsmittel (Azeton) aufgequollen und beim Trocknen zu Blättchen geformt wird. Auf diese Weise machte 1886 VIEILLE das „rauchschwache Pulver". —

Deutschland ist in bezug auf Öle und Fette[1]) und darum in bezug auf die vorgenannten Industrien sehr abhängig vom Auslande. Im Jahre 1912/13 betrug der deutsche Gesamtverbrauch 1940000 t, wovon 1140000 t im Lande erzeugt wurden (etwa 700000 t Schlachtfett, etwa 410000 t an Butter und Knochenfett, 30000 t aus Ölsaaten), während 800000 t (530000 aus Saaten, 270000 tierisches Fett) eingeführt werden mußten. 1500000 t dienten der Ernährung. Die übrigen 440000 t wurden in der Industrie verarbeitet, davon 240000 t auf Seife. Die deutsche Ölsaatenanbaufläche betrug

1883	1913	1917	1918
145000	50000	82400	142000 ha.

3. Zucker und Stärke.

Aus der Kohlensäure der Luft, dem Wasser des Bodens und unter der Einwirkung des Lichtes bauen die Pflanzen in wunderbarer, vom Chemiker nicht erreichter Synthese Zucker, Stärke und Zellulose auf. Die Chemie ordnet diese Stoffe in der genannten Reihenfolge nach steigender Kompliziertheit der Molekularstruktur.

Zucker ist der Sammelname für eine große Anzahl von Stoffen, von denen einige technische Bedeutung haben: Traubenzucker und Fruchtzucker, beide

[1]) NORD und SCHWEITZER: Zeitschr. angew. Chem. Bd. 38, S. 21, 1925.

isomer, d. h. von derselben Formel $C_6H_{12}O_6$, aber von verschiedener Art der Atomverknüpfung (Konstitution); Rohrzucker, Malzzucker und Milchzucker, Isomere der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Der ursprüngliche Süßstoff Europas war Honig, in dem sich ähnlich wie in der Weintraube ein Gemisch von Traubenzucker und Fruchtzucker befindet. Die Inder kannten den „Rohrzucker" des bei ihnen wachsenden Zuckerrohres, und wahrscheinlich war es Indien, wo man die Erfindung machte, durch Zusatz von Kalk zu dem ausgepreßten Saft Krystallzucker zu gewinnen. Wird der Saft ohne Kalkzusatz eingekocht, so verhindern die neben dem Zucker gelösten Pflanzenstoffe das Auskristallisieren, und es hinterbleibt lediglich ein Sirup. Der Kalk dagegen bindet die unerwünschten „Nichtzuckerstoffe" zu einem abschöpfbaren oder abfiltrierbaren Schlamm, und der nunmehr durch Hitze eingedickte Saft gibt Zuckerkristalle oder erstarrt in tönernen Hutformen zu festen Massen. Von Indien gelangte diese Technik nach Ägypten, Syrien, Arabien, Zypern, wo die Kreuzfahrer den Zucker vorfanden. Seit dieser Zeit versorgte der venetianische Zwischenhandel das Abendland mit Rohrzucker. Durch das Vordringen der Türken, den Niedergang Venedigs und die Entdeckung Amerikas ging der Anbau von Zuckerrohr auf die neue Welt über. In derselben Zeitepoche lernte man in Europa Kaffee, Tee und Kakao kennen, und dadurch hob sich der Zuckerbedarf weit über das frühere Maß. In Europa und besonders in Deutschland entstanden zahlreiche Zuckerraffinerien, in welchen der braune Kolonialzucker durch Wiederauflösen und Filtrieren in weiße Raffinade verwandelt wurde.

Die steigende Belastung der Volkswirtschaft durch den Bezug der Auslandsware veranlaßte Friedrich den Großen, den Apotheker A. S. MARGGRAF mit der Suche nach einem Ersatzstoff zu beauftragen, und dieser fand einen solchen im Saft der Zuckerrübe (1747), deren Zucker, wie die spätere Forschung lehrte, mit dem des Zuckerrohrs chemisch identisch ist. Der Gehalt des Saftes, den MARGGRAF auspreßte, war zu gering, um damals schon einen Wettbewerb mit dem Kolonialzucker zu gestatten. ACHARD, welcher 1802 mit Unterstützung Friedrich Wilhelms III. MARGGRAFS Versuche in größerem Maßstabe aufnahm, scheiterte, weil er ebenfalls keine guten Rüben, keine geeigneten Apparate und nicht genug Geld hatte. Erst der großzügigen Initiative Napoleons I., welcher die Einfuhr britischen Kolonialzuckers hindern wollte, gelang es, die Rübenzuckergewinnung in Frankreich in Gang zu bringen. Die dort gewonnenen Erfahrungen machten sich seit Ende der 1820er Jahre die deutschen Landwirte zunutze, weil sie wegen Sinkens der Getreidepreise von der Rübenzuckergewinnung größeren Gewinn erhofften. Im Lauf der folgenden Jahrzehnte gelang es den deutschen Zuckerfabrikanten, durch Veredlung der Rüben und durch Verbesserungen in der Gewinnung und Aufarbeitung des Saftes die durchschnittliche Zuckerausbeute von 5,5 % des Rübengewichtes (1836) auf 15,4 % (1913)) zu steigern. In seiner heutigen Gestalt sieht das Verfahren folgendermaßen aus: Die Rüben werden in feine Schnitzel zerlegt und in warmes Wasser gebracht, in welches der Zucker durch die Wände der Pflanzenzellen hineindiffundiert. Die Nichtzuckerstoffe treten weniger rasch in das umgebende Wasser aus, bleiben darum zum Teil in den entzuckerten Schnitzel und bedingen ihren Wert als Viehfutter. Der Rohsaft, welcher 12—15 % Zucker enthält, wird erwärmt und mit Kalk verrührt, wodurch der Rest der Nichtzuckerstoffe gebunden wird. Zur Ausfällung des in Lösung gegangenen Teiles des Kalkes saturiert man mit Kohlendioxyd oder mit Schwefeldioxyd, worauf der gesamte Schlamm durch Filterpressen entfernt wird. Der abfließende „Dünnsaft" wird durch Erwärmen im luftverdünnten Raum in „Dicksaft" verwandelt, aus dem sich bei weiterem Einkochen die Zuckerkristalle abscheiden. Letztere trennt man in durchlochten Zentrifugen von dem nicht kristallisierenden Teil der „Melasse", einer zähflüssigen braunen Masse, die noch ungefähr zur Hälfte aus Zucker besteht,

ohne aber bei vollkommenem Eindampfen Kristallzucker zu geben. Es gibt andere Wege (Osmoseverfahren, Saccharatverfahren), um auch den Zucker aus der Melasse noch zu gewinnen, oder aber man verwendet die Melasse in der Spiritusbrennerei, bei der Stiefelwichsebereitung oder als Viehfutter.

Der so gewonnene rohe, noch gelbliche Rübenzucker wird nach den Verfahren raffiniert, wie sie sich beim Kolonialzucker herausgebildet haben und die hauptsächlich im Lösen, Filtrieren über Knochenkohle zum Festhalten der Verunreinigungen und im Abwaschen der wieder ausgeschiedenen Kristalle mit reinem Sirup bestehen.

Die Rohrzuckerindustrie hat von der sorgsamen chemischen und maschinellen Durcharbeitung der Rübenzuckerindustrie gelernt und sich die meisten der betreffenden Verfahren angeeignet. Der Hauptunterschied besteht darin, daß man das Zuckerrohr nach wie vor auspreßt, die Rüben aber nicht, weil ihre Zellwände zu elastisch sind und beim Auspressen nur einen Teil des Zuckers hergeben. Daher die Bedeutung des „Diffusionsverfahrens“ (s. o.).

Schätzung[1]) der Weltzuckererzeugung in Millionen t:

1913/14	18,9 davon	47,1 % Rübenzucker,	52,9 % Rohrzucker
1922/23	18,2 „	28,9 % „	71,1 % „

Von der Rohrzuckererzeugung (1922/23) kommen 20,9 % auf Kuba, 16 % auf Britisch Indien, kleinere Mengen auf andere warme Länder. Die größte Rübenzuckerproduktion (8 % der Welterzeugung 1922/23) weist Deutschland auf, obzwar nur rund halb soviel wie vor dem Kriege.

Das als Zuckerersatz dienende 1879 von REMSEN und FAHLBERG erfundene Saccharin ($C_7H_5NO_3S$) wird aus dem Toluol des Steinkohlenteers dargestellt, es ist in Zusammensetzung und Konstitution ganz verschieden von den Zuckerarten und hat im Gegensatz zu letzteren keinen Nährwert. —

Die allgemein im Pflanzenreich verbreitete Stärke findet sich in einigen Pflanzen wie den Getreidearten, der Kartoffel, den Leguminosen, in besonders großen Mengen. Die Stärkekörner der verschiedenen Pflanzen sind von verschiedener Gestalt, so z. B. lassen sich Kartoffel-, Weizen-, Reis-, Maisstärke mikroskopisch sofort unterscheiden; die chemische Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$. Die Zahl x ist unbekannt, jedenfalls aber so groß, daß das Molekül der Stärke wesentlich größer und komplizierter gebaut ist als bei den Zuckerarten. Infolgedessen löst Stärke sich nicht in kaltem Wasser, und mit warmem findet eine unvollkommene Lösung statt, indem sich der kolloide Kleister bildet.

Die wichtigsten stärkehaltigen Früchte sind:

	Durchschnittlicher Prozentgehalt an Stärke	Eiweiß
Erbsen	52	23
Bohnen	47	25
Gerste	61	6
Weizen	68	12
Reis	80	7
Mais	65	10
Kartoffel	20	2

Alle diese Früchte sind Nährstoffe und werden direkt in der Küche verwendet oder auf Nahrungsmittel verarbeitet. Der Nährwert beruht vornehmlich auf dem Gehalt an Stärke und Eiweiß, die im lebenden Körper oxydiert werden, ähnlich wie die Kohle im Ofen, und dadurch die Körperwärme erzeugen. Allerdings entspricht dieser Vergleich nur teilweise den Tatsachen. Wie nämlich im Jahre 1911 in Ostasien gefunden wurde, verursacht der ausschließliche Genuß von entschältem Reis schwere Stoffwechselerkrankungen, die darauf zurückzuführen sind, daß

[1]) Wirtschaft u. Statistik, Bd. III, S. 522, 1923.

dem inneren Reiskorn trotz seines hohen Nährwertes etwas zur Ernährung und Gesundheit von Mensch und Tier Notwendiges fehlt, und dieses Etwas befindet sich in der Reisschale, die nach früheren Begriffen keinen Nährwert hat. Diese Feststellung führte zu der Lehre von den Vitaminen (s. S. 56).

Aus einem Teil der oben aufgeführten Früchte wird die reine Stärke zu besonderen gewerblichen Zwecken isoliert. Dazu werden die Stärkekörner mechanisch oder chemisch bloßgelegt, aus der umhüllenden Eiweiß- und sonstigen Pflanzensubstanz herausgewaschen und dann bei so niedriger Temperatur getrocknet, daß keine Verkleisterung eintritt.

Aus den verschiedenen Stärkesorten macht man Mehlspeisen, Nudel, Makkaroni. Verkleisterte Weizenstärke ist das Verdickungsmittel für wäßrige Farblösungen im Zeugdruck und bewirkt das Haften der Farbmassen in der Gravur der Kupferwalzen. Mit Stärkekleister werden Tapeten angeklebt. Reisstärke dient wegen ihrer Feinkörnigkeit zur Herstellung von Puder und zum Steifen der Wäsche, wobei das Bügeleisen Verkleisterung bewirkt. Dieser Brauch kam zur Zeit der Königin Elisabeth in England auf. In derselben Epoche brachte Francis Drake die Kartoffel von Amerika nach Europa. —

Als infolge der Kontinentalsperre auf dem Festlande Zuckermangel herrschte, erfand (1811) Kirchhoff in Petersburg den **Stärkezucker** durch Erhitzen von Stärke mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Die Säure spaltet das große Stärkemolekül zu den kleineren Molekülen des Zuckers, der mit dem natürlichen Traubenzucker identisch ist. Die Süßkraft ist geringer als bei Rohr- und Rübenzucker, aber wegen seiner nichtkristallinischen Beschaffenheit findet Stärkezucker Verwendung bei der Bereitung von Marmeladen, Konfitüren usw. Chemisch zwischen Stärke und Zucker steht das ebenfalls aus Stärke durch Erhitzen mit wenig Säure oder durch schwaches Rösten erhältliche **Dextrin,** welches als Klebstoff dient. —

Der Zucker in der Weintraube, die Stärke in Gerste und Kartoffel machen diese Früchte zu den Hauptrohstoffen der **Gärungsgewerbe,** welche Wein, Bier und Spiritus liefern. Hierbei finden biochemische Reaktionen statt, d. h. durch die Lebenstätigkeit mikroskopischer Pilze, die man Hefe nennt, zerfällt der Zucker der Traube oder der aus Stärke entstandene Zucker im **Alkohol,** C_2H_5OH, und Kohlendioxyd unter gleichzeitiger Bildung anderer Stoffe, die den verschiedenen alkoholischen Getränken ihre Eigenart geben.

Die Zerfallsgleichung des Zuckers lautet in ihrer einfachsten Form

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

Dies ist indessen nur eine Summengleichung, welche die verwickelten Einzelphasen nicht erkennen läßt. Die Wirkung der Hefe beruht wahrscheinlich darauf, daß sie Zucker als Nährstoff aufnimmt und Alkohol und Kohlensäure als Produkte ihres Stoffwechsels abscheidet.

Es ist kein Zufall, daß schon Noah den **Wein** kannte, denn die Hefe wächst auf den Weintrauben, und es bedurfte nur des Stehenlassens zerkleinerter Trauben, um Hefe und Saft miteinander in Berührung und zur Gärung zu bringen. Zur Bereitung von Weißwein wird der Saft (Most) von den zerquetschten Trauben abgepreßt. Soll Rotwein entstehen, so unterbleibt die Trennung von Saft und Beerenhülsen, so daß aus letzteren Farbstoff und Gerbstoff mit in den Most gehen. Der Most enthält 10—30% Zucker (Traubenzucker und Fruchtzucker, auch Dextrose und Lävulose genannt, beide von der Formel $C_6H_{12}O_6$); ferner sind im Most etwa 1% Säure in Form von Apfelsäure und Weinsäure enthalten. Letztere gelangt großenteils als „Weinstein“ (Kristalle von saurem weinsaurem Kalium) zur Ausscheidung. Die Hauptgärung verläuft in 3—14 Tagen. Der so entstandene „Federweißer“ geht durch die längere Nachgärung in „Jungwein“ über, der dann weiter durch Lagern ausreift. Reine Naturweine enthalten 7—15% Alkohol, 0,4—1% Säure und die Bukettstoffe, welche sich teilweise schon in den Beeren befanden und sich teilweise durch die Wirkung der Hefe und beim Lagern des Weines bilden.

Die Bukettstoffe haben sich, soweit sie chemisch erforscht sind, als zur Klasse der Ester gehörig erwiesen; das sind Verbindungen aus Säuren und Alkoholen. Ihre Zahl ist sehr groß. Die Verschiedenheit der Weine scheint im wesentlichen dadurch bedingt zu sein, daß verschiedene Heferassen in Tätigkeit sind und eine jede neben dem Alkohol ihre besondere Art von Bukettstoffen erzeugt.

Der Weinmostertrag in 1000 hl betrug im Jahre 1923: Frankreich 57164, Italien, 54010, Spanien 22078 Algerien 10142 Deutschland 791 (im Jahre 1922 dagegen 3406)[1]).

Schaumwein entsteht aus Jungwein mit etwa 2 % Zucker und Hefe in dickwandigen Flaschen, welche dem Druck des entstehenden Kohlendioxyds standhalten, ohne daß das Gas, wie bei der Gärung im offenen Faß, entweichen kann. Nach etwa zweijährigem Lagern werden die Flaschen geöffnet und nach Entfernen der Hefe von neuem mit Zucker und außerdem mit Kognak oder Likör versetzt und wiederum verschlossen. —

Auch auf den Getreidearten wachsen Hefen, welche alkoholische Gärung erzeugen. Auf diese Weise entsteht das **Bier,** von dessen Erzeugung aus dem alten Babylonien und durch Tacitus berichtet wird. Allerdings gab es damals kein Bier im heutigen Sinne, denn dazu gehört der Hopfen, dessen Zusatz erst in nachchristlicher Zeit erfunden wurde.

Die Bereitung von Bier ist verwickelter als die des Weines, weil die Stärke nicht unmittelbar vergärbar ist, sondern erst auf dem Umwege über das Malz in Zucker verwandelt werden muß.

Bier läßt sich aus verschiedenen Getreidearten gewinnen. Das beste entsteht aus Gerste; diese Frucht enthält etwa 60—70% Stärke und 8—14% Eiweiß. Zur Malzbereitung wird die Gerste in Wasser eingeweicht, in Haufen geschichtet und gelegentlich umgeschaufelt oder in Trommeln gedreht. In jedem Falle nimmt die Frucht Sauerstoff auf, und dadurch wachsen in ihr gewisse Enzyme (organische Fermente). So nennt man eiweißähnliche Verbindungen, die im pflanzlichen, tierischen und menschlichen Organismus chemische Umsetzungen vermitteln. Die wichtigsten Enzyme der Hefe werden Diastase und Zytase genannt. Erstere baut die unlösliche Stärke $(C_6H_{10}O_5)_x$ zu löslichem Zucker, insbesondere Malzzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ab; die Zytase sprengt die Zellwände, so daß der Weg für den Zucker frei wird. Eine andere Fermentart löst das im Korn enthaltene Eiweiß auf. Die natürliche Bestimmung dieser Vorgänge ist die Schaffung aufnehmbaren Nährstoffs für den aus dem Korn herauswachsenden Keimling. Der Brauer dagegen benutzt die Wirkung der Enzyme, um wasserlösliche und vergärbare Substanz für seine Hefe zu gewinnen. Nach etwa achttägiger Dauer der oben genannnten Operation ist aus der Gerste das an den Keimlingen kenntliche Grünmalz geworden, welches beim Aufbewahren wegen seines hohen Wassergehaltes in Fäulnis übergehen würde. Um Dauerware zu erhalten und um weitere für die Bierbereitung notwendige chemische Veränderungen herbeizuführen, wird das Grünmalz getrocknet, und zugleich werden die Lebensvorgänge zum Stillstand gebracht. Es geschieht durch das Darren, d. h. durch 24—48stündiges Einlegen des Grünmalzes in Kammern, die von heißer Luft oder Dampf oder Feuerungsgasen durchzogen sind. Hierbei entstehen durch Reaktion zwischen Stärke, Zucker und Eiweiß die für Farbe und Geschmack des Bieres charakteristischen Produkte, die je nach Dauer und Temperatur der Darrens verschieden sind. Für Pilsner Bier darrt man 24 bis höchstens 48 Stunden bei 66—87°, für Münchener Bier volle 48 Stunden bei 94—110°. Hierbei entsteht das für jedes Bier charakteristische Malzaroma.

Die Malzfabriken liefern ihre Ware den Brauereien, und hier erfolgt zunächst das Maischen. Man versteht darunter das Verrühren des Malzes mit heißem Wasser. Hierbei wirkt die Diastase auf die Stärke ein und verwandelt sie teils in Malzzucker

[1]) Wirtschaft u. Statistik, Bd. IV, S. 361, 1924.

(Maltose), teils in Dextrin, und zwar hängt das Verhältnis, in dem diese beiden Stoffe gebildet werden, von der Dauer und Temperatur des Maischens ab und beeinflußt wiederum die Beschaffenheit des Bieres, weil nur die Maltose durch die spätere Gärung in Alkohol übergeht, das Dextrin dagegen nicht. Die Maische wird von den ungelösten Malzteilen abfiltriert und gibt die klare, hellgelbe, angenehm schmekkende „Würze". Diese wird zur Zerstörung schädlicher aus der Luft stammender Keime aufgekocht und dabei mit Hopfen versetzt. Es sind das die Dolden der weiblichen Hopfenpflanze, welche einen Bitterstoff und eine Harzart enthalten. Man nimmt 1—2½ kg Hopfen für die aus 100 kg Malz erhaltene Würze.

Nunmehr erfolgt im Gärkeller in großen Bottichen der Zusatz von Hefe, dadurch die Gärung. Nach Ablauf mehrerer Wochen ist das Bier fertig. Seit CHR. HANSEN (Kopenhagen 1881) die verschiedenen Hefearten in Reinkultur gezüchtet hat, und durch die weiteren Arbeiten im Institut für Gärungsgewerbe in Berlin und in der Landwirtschaftlichen Hochschule Weihenstephan ist die alte Empirie des Brauens wissenschaftlichen Methoden gewichen, insbesondere stehen dem Brauer reine, in ihrer Wirkung genau studierte Hefesorten zur Verfügung, welche ein reines, haltbares Bier liefern. Münchener und Pilsener Bier enthalten etwa 3,6% Alkohol und außerdem noch 5% (Pilsen) oder 6,8% (München) „Extraktstoffe", worunter man die den Nährwert bedingenden aus dem Malz stammenden nicht vergorenen Anteile, insbesondere Dextrin und Malzzucker versteht.

Viel später als Wein und Bier wurde **Spiritus** (Weingeist, Branntwein) bekannt, weil dafür erst der Kunstgriff des Destillierens von Wein zu erfinden war, was wahrscheinlich im 11. oder 12. Jahrhundert in Italien geschah. Da Alkohol bei 78° siedet, Wasser bei 100°, so geht bei der Destillation von Wein ein Gemisch über, in welchem sich mehr Alkohol befindet als in der ursprünglichen Flüssigkeit, und bei mehrmaliger Destillation waltet der Alkohol derartig vor, daß aus dem Wein Weinbrand geworden ist. Aqua ardens und Aqua vitae benannte man ihn im Mittelalter wegen der erwärmenden und belebenden Wirkung. Spiritus vini wurde der Apothekername. Seit dem 14. Jahrhundert nahm man auch, ähnlich wie beim Bier, Getreide, insbesondere Roggen als Rohstoff und lernte so den Kornbranntwein kennen. Eine Großindustrie der Spirituserzeugung entwickelte sich erst seit etwa 1820 durch die Einführung der Kartoffel als Hauptrohstoff und des von PISTORIUS erfundenen Destillationsapparates. Man arbeitet heute folgendermaßen: Ähnlich wie bei der Bierbereitung wird durch Keimenlassen von Getreide (Gerste, Hafer und Roggen) ein enzymhaltige Malz erzeugt, welches zur Überführung der Kartoffelstärke in vergärbaren Malzzucker bestimmt ist. 1 Zentner Kartoffeln benötigt etwa 2 Pfund Malzgetreide. Die Kartoffeln werden 3 Stunden lang in dem 1873 vom Rittergutsbesitzer HENZE konstruierten Dämpfer, einem großen geschlossenen Gefäß, unter 2—3 Atmosphären Druck mit Wasserdampf durchströmt, so daß die Stärke vollkommen verkleistert und der chemischen Einwirkung der Malzdiastase zugänglich wird. Das Malz wird im „Maischbottich" mit dem aus dem Dämpfer hineingeblasenen Kartoffelkleister bei 55—62° verrührt. Hierbei geht wie bei der Bereitung der Bierwürze die Stärke in ein Gemisch von Maltose und Dextrin über. Nach dem Maischen folgt die Gärung durch Zusatz von auf Malz gezüchteter reiner Brennereihefe. Dieser Ausdruck hat ebenso wie das Wort Kartoffelbrennerei eine übertragene Bedeutung und rührt daher, daß das Endprodukt, der Spiritus brennbar ist. Ein wirkliches Brennen findet nicht statt.

Die Maische wird bei der Destillation in sinnreich gebauten Apparaten derartig von Wasserdampf durchströmt, daß sich an den von kaltem Wasser durchflossenen Kühlflächen das Wasser der Maische fast vollkommen niederschlägt, während ein hochprozentiger Alkohol übergeht. Dieser Rohspiritus enthält außer einigen Prozent Wasser noch die besonderen Erzeugnisse der Brennereihefe, die man als Fuselöl bezeichnet und deren Hauptbestandteil der giftige Amyl-

alkohol, $C_5H_{11}OH$ ist. Das Fuselöl wird in den Spiritusraffinerien durch nochmalige Destillation und durch Filtration über Holzkohle entfernt. Die Wirkung der Holzkohle ist theoretisch nicht ganz aufgeklärt: der Fusel wird entweder durch Adsorption festgehalten oder durch die chemische Wirkung des auf der Kohle verdichteten Sauerstoffs entfernt.

Die bei der Spiritusgewinnung abfallenden nicht-flüchtigen Bestandteile der Maische werden Schlempe genannt und als Viehfutter verwendet, welches besonders auf armen Böden unentbehrlich ist. Die volkswirtschaftliche Bedeutung der Brennereien beruht zum großen Teil auf der Erzeugung dieses vorzüglichen „Kraftfutters". Das besondere Ziel der deutschen Forschung auf dem Gebiete der Gärungsgewerbe besteht in der Erzeugung billiger und guter Getränke, welche die Einfuhr ausländischer Waren entbehrlich machen.

Außer aus Kartoffeln werden geringere Mengen Alkohol aus Roggen, Mais, Gerste, Melasse, Wein, Kalziumkarbid und — in Skandinavien und Nordamerika — aus Holz erzeugt.

Der Spiritusverbrauch in Deutschland betrug in Millionen hl:

	zu Trinkzwecken	zu gewerbl. Zwecken
1913/14 . . .	1,72	1,73
1920/21 . . .	0,09	0,67

Von gewerblichen Zwecken sind hervorzuheben: Das Treiben von Motoren, die Verwendung als Brenn- und Leuchtspiritus; das Lösen der zur Herstellung von Parfümerien, Lacken und Firnissen dienenden Stoffe; die Erzeugung von Essig und vieler chemischer Präparate.

Die durch den Krieg hervorgerufene Kartoffelknappheit hat zur Herstellung von **Karbidsprit** geführt, der mit Kartoffelsprit chemisch identisch ist. Die Fabrikation geht vom Kalziumkarbid (s. S. 44) aus. Das aus diesem mit Wasser entwickelte Azetylengas, C_2H_2, leitet man in eine wäßerige Lösung von Quecksilbersalz. Dabei entsteht Azetaldehyd, $CH_3 \cdot COH$, und dieses wird mit Wasserstoff zu Alkohol, $CH_3 \cdot CH_2OH$, reduziert.

Das Quecksilbersalz vermittelt katalytisch die Addition von Wasser an das Azetylen:

$$C_2H_2 + H_2O = CH_3 \cdot COH.$$

Die Gleichung des darauf folgenden Vorganges ist

$$CH_3 \cdot COH + 2\,H = CH_3 \cdot CH_2OH.$$

Hierdurch und durch die Erfindung der Karbidessigsäure (s. u.) ist die rein chemische Industrie mit der landwirtschaftlich-chemischen Industrie in einen Konkurrenzkampf getreten. Unter normalen Bedingungen ist Kartoffelsprit billiger als Karbidsprit.

Zum Kapitel Alkohol gehört auch das **Brotbacken,** denn es beruht auf alkoholischer Gärung der Stärke. Der Müller befreit die Stärkekörner des Weizens und des Roggens aus ihrer natürlichen Umhüllung. Beim Formen des Teiges mit Wasser und beim nachfolgenden Backen wird ein Teil der Stärke in Zucker verwandelt, und letzterer gibt mit der auf dem Getreide wachsenden oder mit der künstlich zugesetzten Hefe Alkohol und Kohlendioxyd. Beide entweichen in der Hitze des Backofens aus dem Teig und blähen ihn dadurch auf. Ähnlich wirken Backpulver, wie z. B. kohlensaures Ammonium, welches in der Hitze restlos in Kohlendioxyd und Ammoniakgas zerfällt. Strittig und durch die Erfahrungen der Kriegszeit neu aufgerollt ist die Frage, bis zu welchem Grade die Ausmahlung des Getreides vorteilhaft ist. Wenn der Müller die Stärke weitgehend von den übrigen Bestandteilen des Kornes (Zellulosehüllen, Eiweiß) trennt, so erhält man relativ wenig Mehl, aber es ist schön weiß und wird fast vollkommen bei der Verdauung ausgenutzt; verläuft dagegen der Mahlprozeß so, daß neben der Stärke viel von der übrigen Kornsubstanz im Mehle verbleibt, so ist die Menge des letzteren größer, aber die Verdaulichkeit

geringer. Die Vitaminforschung (s. S. 56, 63) hat gezeigt, daß die Bedeutung einer möglichst vollkommenen Ausnutzung in Magen und Darm überschätzt worden, und daß es bedenklich ist, durch Herstellung eines weißen und leicht verdaulichen Mehles lebenswichtige, wenn auch chemisch noch unerforschte und nicht nach Kalorien (s. S. 5) bewertbare Bestandteile des Kornes auszuscheiden. Vielleicht hat man mit dem groben „Kommißbrot" unbewußt das Richtige getroffen.

Ein an die Spritgewinnung anschließendes landwirtschaftlich-chemisches Gewerbe ist die Bereitung von **Essig** durch Oxydation des im Wein oder im Spiritus enthaltenen Alkohols zu **Essigsäure,** $CH_3 \cdot COOH$, durch Vermittlung der Essigsäurebakterien.

Die chemische Gleichung lautet:

$$CH_3 \cdot CH_2OH + O_2 = CH_3 \cdot COOH + H_2O.$$

Zwei Wasserstoffatome des Alkohols werden durch Luftsauerstoff ersetzt. Die Gleichung veranschaulicht ebenso wie die für die Vergärung des Zuckers geltende nur das Endergebnis und sagt über die geheimnisvolle Tätigkeit des lebenden Mikroorganismus nichts aus. Essigsäure ist die geschichtlich älteste Säure; sie verursacht das Sauerwerden des Weines. Werden essigsaure Flüssigkeiten in Kupfergefäßen gekocht, so entsteht ein Kupfersalz der Essigsäure, der giftige Grünspan.

Zur Überführung von Wein und Spiritus in Essig schichtet man Buchenholzspäne in Fässern und infiziert sie durch Übergießen mit etwas Essig, in dem sich Essigbakterien befinden. Die Fässer haben durchlochte Deckel und mit Tüchern belegte Siebböden. Durch die Löcher läßt man 6—10prozentigen Spiritus oder Wein einfließen. Die Luft hat durch kleine Öffnungen Zutritt, und der Sauerstoff überträgt sich wegen der großen durch die Buchenholzspäne gebildeten Oberfläche rasch auf den Alkohol. Der entstehende Essig fließt durch den Siebboden ab. Essig enthält außer der Essigsäure noch die aus dem Wein oder dem Spiritus stammenden Bukett- und Geschmackstoffe. Reine Essigsäure zur Herstellung chemischer Präparate wird durch Destillation von Holz dargestellt (s. S. 74) und neuerdings aus Kalziumkarbid, indem der aus diesem gewonnene Azetaldehyd nicht, wie bei der Bereitung von Karbidsprit (s. S. 66) reduziert, sondern oxydiert wird:

$$CH_3 \cdot COH + O = CH_3 \cdot COOH.$$

Chemische Präparate ist die Sammelbezeichnung für eine Unzahl von Chemikalien, welche meist hochwertig sind, aber dem Gewichte nach in relativ kleinen Mengen hergestellt werden im Gegensatz zu den chemischen Massenwaren. Alkohol und Essigsäure sind Hilfssubstanzen bei der Fabrikation sehr vieler Präparate. Als besonders wichtige Beispiele seien genannt: Äther, Chloroform und Jodoform.

Das Wort **Äther** bedeutet in der Chemie nicht wie in der Physik den hypothetischen, das Weltall füllenden Stoff, sondern eine leicht siedende und brennende Flüssigkeit, welche um 1540 von dem Bremer Arzt VALERIUS CORDUS durch Destillieren von Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure erfunden wurde.

Hierbei spaltet die Schwefelsäure aus zwei Molekülen Alkohol ein Molekül Wasser ab:

$$2\,C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O.$$

Weil bei der Darstellung Schwefelsäure verwendet wird, spricht man auch von Schwefeläther, obgleich, wie die Formel zeigt, kein Schwefel im Äther enthalten ist.

Äther ist ein viel gebrauchtes Lösungsmittel beim chemischen Arbeiten und ein gutes Narkotikum.

Die Geschichte der Narkose ist eine Tragikomödie[1]: Im Jahre 1800 fand Sir HUMPHREY DAVY, daß durch Einatmen von Stickoxydul, N_2O, Bewußtsein und Schmerz schwinden. Diese Entdeckung versuchte HORACE WELLS (Hartford, U. S. A. 1844) in seiner zahnärztlichen Praxis zu verwerten, jedoch ohne dauernden Erfolg, da die damalige Technik kein reines Stickoxydul lieferte. Im Jahre 1841 hatte Prof. JACKSON (Baltimore) sich im Laboratorium durch Einatmen von Chlorgas geschädigt; er griff zur Linderung des Schmerzes nach einer Flasche mit Äther,

[1] Vgl. BINZ, C.: Der Äther gegen den Schmerz. Deutsche Verlagsanstalt 1896.

den er einatmete, weil er hoffte, dieser werde chemisch das Chlor in der Lunge binden. Er erlebte dabei eine angenehme Narkose, ohne die Bedeutung seiner Entdeckung zu erkennen. Als ihn mehrere Jahre später (1846) der Zahnarzt MORTON um einen leeren Gummiballon bat, mit dem er einer Patientin die Anwesenheit eines schmerzstillenden Gases vortäuschen wollte, da erinnerte sich JACKSON seines Versuches mit Äther und riet zu dessen Anwendung. Der glänzende Erfolg veranlaßte MORTON, der im Gegensatz zu JACKSON die Bedeutung der Entdeckung erkannte, zur Publikation in der medizinischen Fachpresse. Die Pariser Akademie der Wissenschaften verlieh JACKSON und MORTON je einen Preis von 2500 Fr. (1850). Beide waren damit unzufrieden, und ihr Prioritätsstreit nahm solche Formen an, daß JACKSON aus Ärger geisteskrank wurde, und daß MORTON seine Praxis vernachlässigte und in Armut starb. Das ungeheure Aufsehen, welches die Narkose verursachte, veranlaßte nunmehr WELLS zur Reklamation bei der Pariser Akademie, da er ja als erster durch seinen Versuch mit Stickoxydul die Narkose entdeckt habe. Als er abgewiesen wurde, und auch die Tagespresse ihm nicht half, suchte er sich an der Menschheit zu rächen, indem er in den Straßen New Yorks die Kleider der Frauen mit Schwefelsäure begoß. Unter Anklage gestellt öffnete er sich die Pulsadern unter Einatmen von Äther. Inzwischen hatte der Erfolg der Äthernarkose den Edinburger Geburtshelfer SIMPSON veranlaßt, die etwaige Wirkung anderer leicht verdampfender Flüssigkeiten zu prüfen. Wahllos griff er zu Azeton, Benzol und anderem, bis er schließlich in dem 1831 von LIEBIG erfundenen Chloroform ein Narkotikum fand, daß dem Äther durch die Dauer der Narkose überlegen ist. Er führte es ein (1847), obzwar unter dem Protest der schottischen Geistlichkeit, welche auf Erfüllung des Bibelwortes bestand: „Du sollst in Schmerzen gebären.“

Chloroform, $CHCl_3$, wird durch Erwärmen von Alkohol mit Chlorkalk dargestellt. Nimmt man an Stelle des Chlorkalks Jod (s. S. 50) und Alkali, so entsteht das 1832 von SERULLAS erfundene **Jodoform**, CHJ_3.

Die antiseptische Wirkung des Jodoforms erkannte erst im Jahre 1880 der Wiener Arzt MOSETIG-MOORHOF. Die lange Spanne, welche bei Chloroform und Jodoform zwischen der chemischen Erfindung und der medizinischen Anwendung liegt, ist charakteristisch für die Schwierigkeit, die etwaige therapeutische Bedeutung der Hunderttausende von Präparaten zu erkennen, welche die synthetische Chemie liefert, während im Gegensatz dazu die Gift- und Heilstoffe der Natur von der Volksmedizin schon längst gefunden und gewertet wurden.

4. Die Rohstoffe der Textilindustrie.

In der Textilindustrie werden Garne hergestellt; aus diesen entstehen die Gewebe. Welche Rohstoffe dabei in Betracht kommen, ergibt sich aus der Eigenart des Spinnprozesses: Einzelfasern werden zu langen Bändern zusammengelegt und dann durch Drehen in Garne verwandelt. Diese haben nur dann die im Webstuhl erforderliche Festigkeit, wenn den Einzelfasern eine bestimmte Länge („Stapel“) und Feinheit zukommt. Beides ist notwendig, damit das Garn einen Halt in sich hat, und danach wurden in vieltausendjähriger Erfahrung von den vielen Faser- und Haararten, welche die Natur liefert, einige wenige als besonders geeignet erkannt, und zwar:

	Länge der Einzelfaser
Flachs	25—30 mm
Baumwolle	20—40 „
Ramie	60—200 „
Hanf	15—25 „
Jute	1,5—4,0 „
Wolle	30—150 „
Seide	300—800 m.

Von diesen Rohstoffen sind die ersten fünf pflanzlichen Ursprunges, die beiden letzten tierischen.

Die Pflanzenfasern bestehen aus **Zellulose**, welche bei Flachs, Baumwolle und Ramie in reinem Zustande gewonnen wird, bei Hanf und Jute teilweise in den Zustand der Verholzung übergegangen ist.

Zellulose hat ebenso wie Stärke die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_x$, die Zahl ist x aber noch größer als bei Stärke, der molekulare Aufbau daher noch verwickelter und nur insofern durchsichtig, als Zellulose ebenso wie Stärke beim Abbau, insbesondere durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, die Elemente des Wassers aufnimmt und in Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$, übergeht:

$$(C_6H_{10}O_5)_x + x\,H_2O = x\,C_6H_{12}O_6.$$

Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit ab: Zucker löst sich leicht in Wasser, Stärke schwierig, d. h. unter Verkleisterung, Zellulose gar nicht; daher die Möglichkeit, Baumwolle usw. unverändert mit heißen Farbstofflösungen zu behandeln.

Flachs (Lein) findet sich in Form bündelartig vereinigter Fasern (Abb. 7) im Baste der seit Jahrtausenden angebauten Leinpflanze und wird hauptsächlich in Rußland, Ostpreußen, Schlesien, Westfalen, Böhmen, Belgien, Holland und Irland kultiviert. Es ist eine Pflanze von etwa 1 m Höhe. Sie wird ausgerauft und durch eiserne Kämme gezogen, wobei Blätter und Samenkapseln abfallen. Zur Abtrennung der Faser von Holz und Bast löst man die verbleibenden gummiartigen Stoffe („Pektine") entweder durch Aufhäufen auf freiem Felde („Tauröste") oder rascher durch Einlegen in warmes Wasser („Wasserröste"). In jedem Falle setzt eine Gärung ein, welche eine Bloßlegung der Zellulosefaser bewirkt. Die noch kürzere „chemische Röste" besteht im Lösen der Pektinstoffe durch heiße verdünnte Schwefelsäure. Es folgt die Abtrennung der Faser von den noch mechanisch anhaftenden Bast- und Holzteilen durch Knicken in „Brechmaschinen" und Abschleudern in „Schwingmaschinen". Nach dem Verspinnen oder Verweben kann die braune Naturfarbe durch Bleichen auf dem Rasen oder durch chemische Bleiche (Soda, Schwefelsäure, Chlorkalk) entfernt werden. Gebleichtes Leinen eignet sich wegen seines Glanzes und seiner Festigkeit vorzugsweise für Bett-, Tisch- und Leibwäsche.

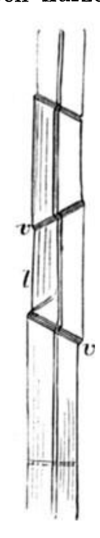


Abb. 7. Leinenfaser (Vergr. 200). *v* Verschiebungen, *l* Längsansichten. Nach v. HÖHNEL.

In früheren Jahrhunderten gab es in Deutschland eine blühende Leinenindustrie; seit etwa 1800 erfolgte durch die Masseneinfuhr amerikanischer Baumwolle und von mit niedrigen Löhnen erzeugtem russischen Flachs ein starker Rückgang. Von 1875—1913 ist die deutsche Flachsanbaufläche von 215000 ha auf 16700 ha gesunken; die Anbaufläche für Flachs und Hanf ist von 15854 ha (1913, jetziger Gebietsumfang) auf 41377 ha (1924) gestiegen.

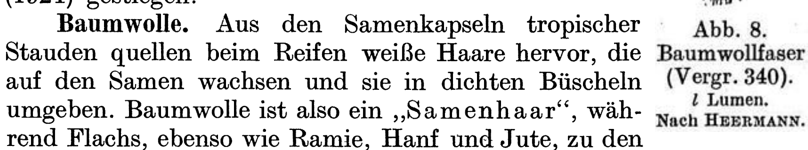


Abb. 8. Baumwollfaser (Vergr. 340). *l* Lumen. Nach HEERMANN.

Baumwolle. Aus den Samenkapseln tropischer Stauden quellen beim Reifen weiße Haare hervor, die auf den Samen wachsen und sie in dichten Büscheln umgeben. Baumwolle ist also ein „Samenhaar", während Flachs, ebenso wie Ramie, Hanf und Jute, zu den „Bastfasern" zählt. Die Hauptmenge der Baumwolle kommt aus dem südlichen Nordamerika, welches 58,9 $^{0}/_{0}$ der Weltproduktion lieferte (1922/23); weniger — 8,4 $^{0}/_{0}$ — aber nach Länge und Feinheit sehr gute Ware liefert Ägypten; massenhafte grobe Baumwolle wächst in Ostindien (25,6 $^{0}/_{0}$ der Welterzeugung).

In früherer Zeit spielte Baumwolle eine bescheidene Rolle im Textilgewerbe, weil die Fasern durch Handarbeit von den Samenkernen abgezupft werden mußten. Erst nachdem im Jahre 1793 in Nordamerika die maschinelle Entkernung (Egreniermaschine) erfunden worden war, begann die Massenerzeugung. Baumwolle ist seither der am meisten gebrauchte Textilstoff geworden.

An der Rohbaumwolle haftet ähnlich wie am Rohflachs ein bräunlicher Naturfarbstoff, der durch chemisches Bleichen (sukzessive Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, heißer Natronlauge und Chlorkalklösung) entfernt wird. Ein Teil der so erhaltenen weißen Ware wird wie Leinen auf Leibwäsche usw. verarbeitet.

Im übrigen wird Baumwolle gefärbt und bedruckt und gibt so die bekannten bunten Kattune. Durch Behandeln mit konzentrierter Natronlauge quillt die

Baumwolle auf (JOHN MERCER 1850). Wenn man die so „mercerisierte" Baumwolle maschinell streckt, so erhält sie einen bleibenden schwach an Seide erinnernden Glanz, weil die Oberfläche der Einzelfaser hierdurch geglättet wird und das Licht entsprechend reflektiert. Nach diesem Verfahren werden große Mengen Baumwolle veredelt.

Ramie nennt man die Bastfaser eines in China und Sumatra heimischen Strauches, welcher der europäischen Brennessel verwandt ist. Letztere gab früher das Nesseltuch; des letzteren Herstellung suchte man während des Krieges neu zu beleben, indessen ist ein Wettbewerb dieses spärlichen Gewächses mit der Baumwolle nicht durchführbar. Das gleiche gilt auf dem Textilgebiet von der Ramie, dagegen hat diese für die Herstellung Auerscher Glühkörper Bedeutung, da infolge der Dicke der Faser beim Abbrennen ein stärkeres und darum haltbareres Erdengerüst hinterbleibt als bei Verwendung von Baumwolle. Aus der Rohramie gewinnt man die Faser durch Lösen der Pektinstoffe mit Alkali.

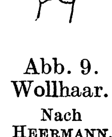


Abb. 9. Wollhaar. Nach HEERMANN.

Hanf und **Jute** sind stark verholzte grobe Bastfasern von großer Festigkeit. Hanf wächst in Rußland, Italien, Österreich, Ungarn, Deutschand und anderen europäischen Ländern und wird auf Seile verarbeitet. Jute kommt aus Britisch-Indien und ist der Hauptrohstoff für Säcke. Hanf und Jute gewinnt man ähnlich wie Flachs durch Röste.

Wolle gehört zur großen Klasse der tierischen Haare und ist chemisch dem Eiweiß und dem Horn verwandt, enthält also außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff und Schwefel. Die Haare verschiedener Tiere werden technisch verwendet: Das glänzende Haar der kleinasiatischen Angoraziege (Mohair), der Kaschmirziege, des Kamels, der südamerikanischen Alpakaziege; diese Haararten verarbeitet man auf Decken oder Teppiche. Hasen- und Kaninchenhaar sind das beste Material für Filzhüte. All diesen Haararten ist aber die Schafwolle, kurzweg Wolle genannt, durch Kräuselung, Elastizität und Feinheit überlegen. Außerdem hat gerade das Schafhaar die Eigenschaft, beim maschinellen Reiben (Walken) in einen dichten Filz überzugehen, indem die Einzelhaare sich ineinander verfangen, was durch ihr schuppenartiges Kleingefüge bedingt zu sein scheint. Hierauf beruht die Tuchfabrikation.

Wolle ist um so weicher, je feiner und je stärker gekräuselt das Einzelhaar ist. Im Altertum kam die beste Wolle aus Spanien. Durch Kreuzung des dortigen Merinoschafes mit den Schafrassen anderer Länder legte man im 18. Jahrundert nach Erfindung der Spinn- und Webmaschinen den Grund zu der heutigen großen Wollindustrie.

Die Welterzeugung an Wolle[1]) (einschließlich des Wollschweißes, s. u.) wird für 1922 auf etwas über 1,2 Millionen t geschätzt. Davon kamen: 360000 auf Australien, Tasmanien und Neuseeland; 118000 auf die Vereinigten Staaten; 105000 auf Argentinien; 85000 auf Britisch-Südafrika; 24000 auf Deutschland, gegen 12000 Jahresdurchschnitt 1909/13. Deutschlands Bedarf wird durch seine Erzeugung keineswegs gedeckt; der deutsche Einfuhrüberschuß betrug 184100 t (1922).

Beim Scheren der Schafe werden zusammenhängende Vließe erhalten, die stark mit einer Fettart, dem Wollschweiß durchsetzt sind. Diese „Schweißwolle" wird in den Wollwäschereien mit schwach alkalischen Flüssigkeiten ausgelaugt. Die so gereinigte Wolle erhält der Spinner oder der Färber. Aus der Flüssigkeit gewinnt man das Wollfett, das in seiner reinsten Form Lanolin genannt wird und vortreffliche Salben gibt, weil es sich ohne Entmischung mit Medikamenten verreiben läßt.

---

[1]) Wirtschaft u. Statistik. Bd. 3, S. 490. 1923.

Wolle ist so wertvoll und widerstandsfähig, daß es sich lohnt, die Wollabfälle zu verarbeiten. Was der Lumpensammler einliefert, wird mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Durch dieses „Karbonisieren" werden etwa beigemengte Baumwoll- oder Leinenteile zu Staub zermürbt. Die Wolle bleibt zurück, wird maschinell zerfasert und dann aufs neue gefärbt, versponnen und verwoben. Die so erhaltenen Stoffe werden mit dem unzutreffenden Namen Kunstwolle bezeichnet. Es ist minderwertig, aber billig und volkswirtschaftlich wichtig.

Seide ist der fadenförmig erhärtete Saft, den die Seidenraupe bei der Verpuppung aus zwei Kopfdrüsen auspreßt, um sich einzuspinnen. Die so entstandenen Kokons bilden eine dichte Hülle; nach einiger Zeit schlüpfen Schmetterlinge aus, deren Eier in den Seidenzuchtanstalten zur Weiterzucht von Raupen verwendet werden. Die Tiere nähren sich von den Blättern des weißen Maulbeerbaumes, und werden auf Strohbündeln zum Einspinnen gebracht. Die Kokons gehen, soweit sie nicht der Weiterzucht dienen, an die Seidenhaspeleien, nachdem vorher die Tiere in den Kokons durch heiße Luft oder Dampf getötet wurden. Das Abhaspeln geschieht durch Aufweichen der Kokons in warmem Wasser und Aufwinden der nunmehr abziehbaren Fäden. Obgleich das Kokongewicht nur etwa 0,7 g beträgt und davon mehr als die Hälfte auf das Gewicht der Puppe kommt, so gibt doch jeder Kokon einen Faden von 300—800 m Länge. Durch Vereinigung der Fäden von mehreren Kokons entsteht die Rohseide.

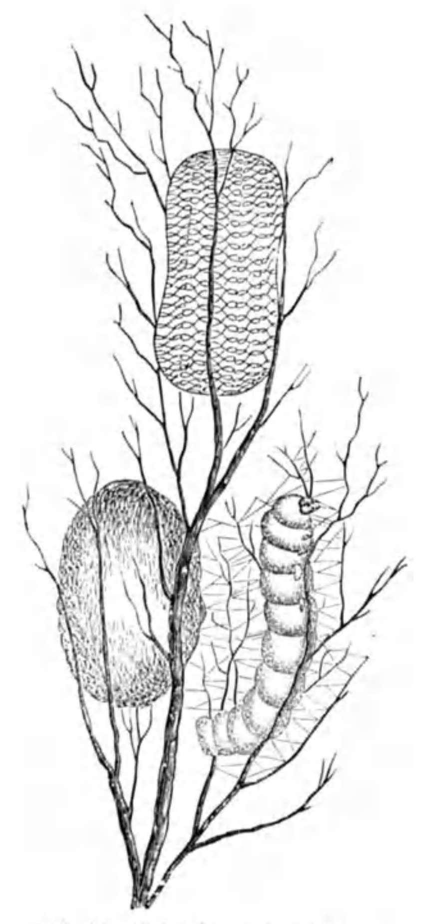


Abb. 10. Entstehung des Kokons in drei Stadien.

Mehr als die Hälfte der Welterzeugung[1]) — 32955 t (1923) — entfällt auf China und Japan, das übrige kommt aus Italien, Südfrankreich, Österreich, Ungarn, dem Balkan, Spanien und Vorderasien. China ist das Ursprungsland der Seidenzucht. Im alten Rom kannte man die Seide als Einfuhrware, aber alle Bemühungen, das Geheimnis der Gewinnung zu ergründen, waren vergeblich. In byzantinischer Zeit wurden Eier der Seidenraupe nach Europa geschmuggelt, und von dieser Zeit an konnte sich die Seidenzucht überall dort verbreiten, wo der Maulbeerbaum wächst. Da das in Deutschland nicht der Fall ist, und die Seidenraupe andere Blätter abweist, so ist unsere Seidenindustrie ganz auf ausländische Rohseide angewiesen.

Da die Seidenraupe mit zwei Spinndrüsen gleichzeitig arbeitet und mit der Fadensubstanz (Fibroin) eine ebenfalls erstarrende äußere Masse (Serizin, Seidenleim) absondert, so zeigt die Rohseide unter dem Mikroskop Doppelfäden, die von einer Hülle umgeben sind. Fibroin und Serizin gehören wie die Wolle zur Gruppe des Eiweißes, unterscheiden sich aber insofern voneinander, als die Serizinhülse rauh, unscheinbar und in Seifenwasser löslich ist, während die inneren Fibroinfäden die

[1]) Wirtschaft u. Statistik, Bd. 4, S. 226, 1924.

eigentliche weiche, glänzende und unlösliche Seide bilden. Die Serizinhülle wird deshalb durch Kochen mit Seifenwasser entfernt. Aus der Rohseide entsteht so die „abgekochte Seide". In diesem Zustand hat der Seidenfaden seinen vollen Wert, der durch Glanz, Weichheit, Dehnbarkeit und große Festigkeit bedingt ist. Da aber die Rohseide durch das Abkochen etwa 25 % verliert, und da die abgekochte Seide die Eigenschaft hat, aus wäßriger Lösung Salze und Stoffe verschiedener Art aufzunehmen, so besteht leider der Gebrauch der Seidenbeschwerung, wodurch man der abgekochten Seide ein drei- bis vierfaches ihres Gewichtes verleihen kann, ohne daß die Verfälschung sichtbar ist. Die seit dem Mittelalter übliche „vegetabilische Beschwerung" mit Gerbstoffen oder (in China) mit Reisstärke ist relativ harmlos. Später wurde die „mineralische Beschwerung" mit Chlorzinn, Natriumphosphat und Wasserglas üblich, wodurch in und auf der Faser gallertartige Niederschläge von phosphorsaurem und kieselsaurem Zinn entstehen. Beschwerte Seide ist viel billiger als unbeschwerte, aber viel weniger haltbar. Mineralische Beschwerung wird beim Abbrennen kenntlich: es hinterbleibt eine weiße Asche.

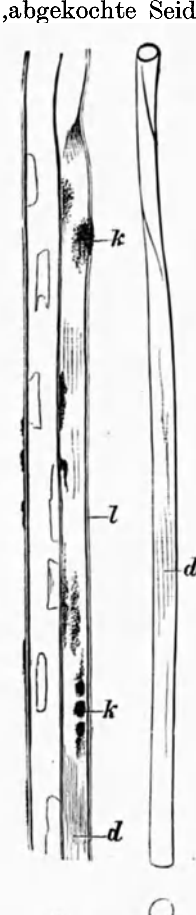
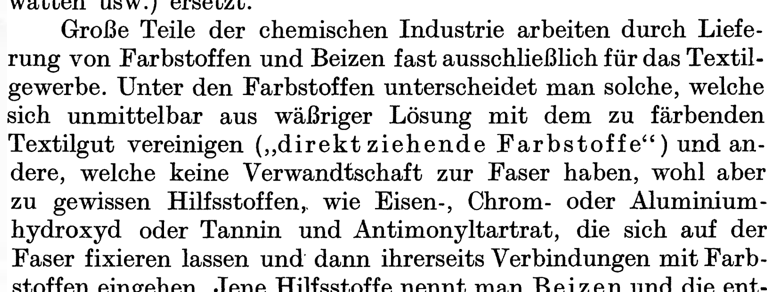


Abb. 11. Edle Seide (Vergr. 340). A roh. B gekocht; k Körnerhäufchen auf der Serizinschicht l, d Fibroinfaden. Nach v. Höhnel.

Künstliche Seide ist nicht etwa entsprechend der Kunstwolle ein Seidenabfall, sondern ein wirkliches Kunstprodukt. Der Rohstoff ist Zellulose, die aus Baumwolle oder als „Zellstoff" (siehe daselbst) aus Holz gewonnen wird. Auf Grund der Erfindung von Chardonnet (1884), welcher aufgequollene Nitrozellulose (s. S. 60, 75, 76) in Fadenform brachte, wird Zellulose durch eigenartige Lösungsmittel wie Kupferoxydammoniak oder Natronlauge und Schwefelkohlenstoff zu einer Gallerte aufgequollen, die man dann unter 50 Atmosphären Druck durch Glasdüsen mit Öffnungen von $^{8}/_{100}$ mm Durchmesser auspreßt. Es entstehen sofort erstarrende strukturlose und darum seidenglänzende Fäden. Da ihnen die Festigkeit der echten Seide fehlt, so wird letztere durch Kunstseide nur auf gewissen Sondergebieten (Bänder, Litzen, Krawatten usw.) ersetzt.


Große Teile der chemischen Industrie arbeiten durch Lieferung von Farbstoffen und Beizen fast ausschließlich für das Textilgewerbe. Unter den Farbstoffen unterscheidet man solche, welche sich unmittelbar aus wäßriger Lösung mit dem zu färbenden Textilgut vereinigen („direktziehende Farbstoffe") und andere, welche keine Verwandtschaft zur Faser haben, wohl aber zu gewissen Hilfsstoffen, wie Eisen-, Chrom- oder Aluminiumhydroxyd oder Tannin und Antimonyltartrat, die sich auf der Faser fixieren lassen und dann ihrerseits Verbindungen mit Farbstoffen eingehen. Jene Hilfsstoffe nennt man Beizen und die entsprechenden Farbstoffe Beizenfarbstoffe.

5. Die Hölzer und andere Rohstoffe des Waldes.

Man unterscheidet Brennholz und Nutzholz. Einen Begriff über deren relative Mengen gibt die statistische Erhebung, wonach Deutschland im Wirtschaftsjahre 1899/1900 20 Millionen Festmeter Nutzholz und 17,8 Millionen Festmeter Brennholz erzeugte. Der deutsche Bedarf ist wesentlich größer als die Erzeugung so daß große Holzmengen, insbesondere aus Rußland und Österreich-Ungarn, eingeführt werden müssen. Im Jahre 1913 betrug der Einfuhrüberschuß 14,5 Millionen Festmeter im Werte von 357 Millionen M. Das wichtigste europäische Nutzholz ist

das Nadelholz, welches etwa 73% des deutschen Waldbodens bedeckt. Nadelbäume liefern mehr Nutzholz als Laubbäume. Sie eignen sich wegen ihrer weiten Verbreitung, ihrer Billigkeit, Höhe, Tragfähigkeit und Elastizität vor anderen Hölzern zur Gewinnung von Bau- und Grubenholz. Das meiste Nadelholz liefert die Fichte, an zweiter Stelle steht die Kiefer, an dritter die Tanne.

In einem Lande, welches, wie Deutschland, trotz seines Waldreichtums dennoch auf Holzeinfuhr angewiesen ist, muß man große Mengen des Nutzholzes durch chemische Mittel vor Fäulnis schützen. Diese Notwendigkeit der Holzkonservierung bestand nicht immer, wie an den heute noch gut erhaltenen, obwohl durch keinerlei Kunstgriffe geschützten mittelalterlichen Fachwerkbauten ersichtlich ist. Die Widerstandsfähigkeit dieses alten Holzes beruht darauf, daß es sorgfältig aus den besten Beständen ausgesucht und vor der Verwendung jahrelang durch Lagern getrocknet war. Der allmählich ansteigende Massenbedarf zwang dazu, auch weniger gesundes und kürzer gelagertes Holz zu verwenden, und daher kam man im Jahre 1705 zu dem ersten Versuche der chemischen Imprägnierung des Holzes, bestehend im Eintauchen in wäßrige Lösungen von Quecksilberchlorid. Seit jener Zeit sind viele Mittel versucht worden[1]), und zwar in unserer Zeit besonders für den Eisenbahnbau, dessen Schwellen meistens aus Holz, selten aus Eisen sind; für die Telegraphenstangen und für das in den Bergwerken benötigte Grubenholz. Diese Verwendungen, abgesehen von anderen (Wasserbau, Schiffbau, Hochbau, Straßenpflasterung), fressen derartig an den Waldbeständen, daß die Haltbarmachung des Holzes ein volkswirtschaftliches Gebot ist, soweit es sich billig ausführen läßt. Man tränkt mit verschiedenen Lösungen und Flüssigkeiten und erzielt bei Telegraphenstangen bei einer Imprägnierung mit Kupfervitriol eine mittlere Gebrauchsdauer von 13,4 Jahren, bei der mit Quecksilberchlorid 14,5 Jahre, bei der mit Steinkohlenteeröl 22,3 Jahre, während die ungeschützten Stangen sich im Durchschnitt nur 7,9 Jahre halten. Bei Grubenholz bewährt sich als Schutzmittel gegen Fäulnis das Kieselfluornatrium, ein Nebenprodukt bei der Erzeugung von Superphosphat. Die Konservierungsverfahren zeigen das Bestreben der Holzindustrie, sich neben der Industrie des Eisens auf denjenigen Gebieten zu behaupten, wo man Holz sowohl wie Eisen anwenden kann. Volkswirtschaftlich ist das von Vorteil, weil die Bestände an Holz sowohl wie an Eisenerz beschränkt sind, und durch die Haltbarmachung des Holzes dem Raubbau vorgebeugt wird.

Die bisher genannten Verwendungen des Nutzholzes zeigen eine indirekte Beziehung zur chemischen Technologie. Bei anderen wichtigen Industriezweigen ist das Holz der unmittelbare Gegenstand chemischer Verarbeitung.

Eine der ältesten Arten der chemischen Nutzung des Holzes besteht im Veraschen, wobei die Kaliumsalze, welche das Holz aus dem Feldspat oder anderen Kaliumverbindungen des Bodens aufgenommen hat, als **Pottasche** (Kaliumkarbonat, K_2CO_3) zurückbleiben. Es wird seit dem Altertum als Düngesalz (s. S. 44) und zur Bereitung von Schmierseifen (s. S. 58) verwendet. Dazu kam im Mittelalter die Herstellung von Kalisalpeter mit Hilfe von Pottasche (s. S. 50). Jedenfalls hat man auch schon frühzeitig Glas mit Hilfe von Pottasche hergestellt (s. S. 52). Die Glashütten früherer Jahrhunderte standen in waldreichen Gegenden, da man die Pottasche gleich zur Hand haben wollte. In holzreichen Ländern, wie z. B. Rußland, wird immer noch Pottasche in dieser Art gewonnen, im übrigen aber stellt man Kaliumkarbonat aus Staßfurter Chlorkalium dar.

Wichtiger und mindestens gerade so alt wie das Veraschen des Holzes ist das Verkohlen, die Darstellung von **Holzkohle** durch die Arbeit des Köhlers. An eine lichten Stelle des Waldes werden Pfähle eingerammt, welche eine Art Schacht bilden. Um ihn herum schichtet man das Holz zu einem großen runden Haufen, der mit

---

[1]) TROSCHEL, E.: Handbuch der Holzkonservierung. Berlin 1916.

Erde und Rasen zugedeckt wird. Durch die Schachtöffnung wirft der Köhler den Feuerbrand, ein Teil des Holzes verbrennt, da aber die Rasendecke die Luft fernhält, welche zur vollkommenen Verbrennung notwendig wäre, so verkohlt der größere Teil des Holzes, d. h. alles Flüchtige wird ausgetrieben, und der Kohlenstoff bleibt zurück.

Der glatte Verlauf dieser pyrochemischen Reaktion ist in der Zusammensetzung des Holzes begründet. Diese ist gewissen Schwankungen unterworfen, die aber nicht groß sind. Als typisch kann folgende Analyse eines Fichtenholzes gelten:

58 % Zellulose,
8 % Hemizellulose und Zuckerarten,
29 % Lignin,
1 % Eiweißstoffe,
3,5 % Harz, Öl, Fett,
0,5 % Unverbrennliches (Holzasche).

Wesentlich ist hierbei, daß Zellulose, Hemizellulose und Zuckerarten „Kohlehydrate“ sind, d. h. sie enthalten neben Kohlenstoff auf je 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff, also diese beiden Elemente in demselben Verhältnis wie im Wasser, wie aus der Formel beispielsweise der Zellulose $(C_5H_{10}O_5)_x$, ersichtlich. Darum entweichen, wenn solche Stoffe geglüht werden, Wasserstoff und Sauerstoff besonders leicht in der Form des Wassers, und der Kohlenstoff bleibt zurück. Deshalb ist es bei dem hohen Gehalt des Holzes an Kohlehydraten so leicht, Kohlenstoff, d. h. Holzkohle daraus zu gewinnen. Aus demselben Grunde ist Holzkohle ein so viel besserer Heizstoff als Holz. Denn in letzteren sind Sauerstoff und Wasserstoff wegen ihrer dem Wasser ähnlichen Atomverknüpfung wärmetechnisch ein Ballast, durch dessen Austreibung sich die aus der Gewichtseinheit Holzkohle gewinnbare Kalorienzahl verglichen mit der gleichen Gewichtmenge Holz vervielfacht. Daß Holz verkohlt, mußte sich den Menschen beim Brande eines Waldes oder einer Hütte aufdrängen, aber die Feststellung der Überlegenheit der Holzkohle als Brennstoff ist als eine besondere Erfindung zu bezeichnen, die in grauer Vorzeit gemacht worden ist und den Anfang der Metallurgie bedeutete.

Zum Reduzieren der Metalle aus ihren Erzen, insbesondere zur Gewinnung von Eisen, wurde Holzkohle verwendet, solange sie reichlich zu haben war. In dem Maße aber wie der Steinkohlenkoks die Holzkohle verdrängte, verlor auch das Gewerbe des Köhlers seine Bedeutung. Nicht so die Holzverkohlung, welche seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts in neuer Form erstanden ist und sich der chemischen Industrie eingereiht hat. Es geschah das auf Grund der damals schon lange bekannten Tatsache, daß das Holz beim Verkohlen nicht restlos in Kohlenstoff und Wasser zerfällt, sondern daß ein Teil des Kohlenstoffs chemisch an Wasserstoff und Sauerstoff gebunden flüchtig ist und als Holzteer niedergeschlagen werden kann, wenn man die entweichenden Dämpfe auffängt und abkühlt. Die Köhler verzichteten hierauf, aber die Chemiker hatten den Holzteer untersucht und darin unter anderen Stoffen zwei verwertbare Flüssigkeiten gefunden, den **Holzgeist (Methylalkohol**, CH_3OH) und den **Holzessig (Essigsäure**, $CH_3 \cdot COOH$). Im Jahre 1819 wurden darum die ersten Eisenretorten zur Destillation des Holzes gebaut mit anschließenden Kühlrohren und Gefäßen zum Auffangen der flüchtigen Produkte. Seit etwa 1850 entwickelte sich daraus ein bedeutender Zweig der chemischen Industrie, bei der die Holzkohle Nebenprodukt ist, und die flüchtigen Stoffe das Wesentliche sind. Zur Trennung von Holzgeist und Holzessig wird letzterer an Kalk gebunden. Das entstehende Kalziumazetat („Graukalk“) gibt beim Destillieren mit Schwefelsäure Essigsäure, die identisch ist mit der im Essig (s. S. 67) enthaltenen Säure, aber im Gegensatz zu dieser hochprozentig und geeignet für die vielen Verwendungen in der Industrie der Farbstoffe und Heilstoffe.

Wenn Graukalk für sich erhitzt wird, so entsteht das **Aceton,** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, welches Nitrozellulose löst und darum bei der Herstellung von Zelluloid und rauchschwachem **Pulver** als Hilfssubstanz dient (s. darüber weiter unten).

Die in Betracht kommenden Reaktionen sind:
Bindung der rohen Essigsäure als Graukalk:

$$2\,CH_3COOH + Ca(OH)_2 = (CH_3COO)_2Ca + 2\,H_2O.$$

Bildung von reiner Essigsäure aus Graukalk:

$$(CH_3COO)_2Ca + H_2SO_4 = 2\,CH_3CO_2H + CaSO_4.$$

Bildung von Azeton: 1. aus Graukalk oder 2. aus Essigsäure durch Destillation über einer Kontaktmasse:

$$1.\quad \begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix}\!\!>\!Ca = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CaCO_3$$

$$2.\quad 2\,CH_3CO_2H = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Reines essigsaures Kalzium ist farblos. Dem technischen Rohprodukt (Graukalk) haften mißfarbene Stoffe von der Zersetzung des Holzes an; daher der Name. Graukalk kommt in großen Mengen aus holzreichen Ländern, insbesondere dem Vereinigten Staaten nach Deutschland und wird hier in der genannten Weise verarbeitet.

Nach Bindung des Holzessigs an den Kalk bleibt der Holzgeist als Flüssigkeit zurück und wird durch Rektifikation gereinigt. Holzgeist (Methylalkohol, Methanol) ist dem Äthylalkohol chemisch verwandt. Gelegentliche Verwendung zu Schnapsbereitung hat zu schweren Schädigungen (Erblindungen) geführt. Methylalkohol eignet sich nur zur chemischen Verarbeitung und ist hier besonders wichtig, hauptsächlich für die Herstellung vieler Farbstoffe und Heilstoffe und zur Gewinnung von **Formaldehyd,** CH_2O, des gasförmigen Oxydationsproduktes des Methylalkohols, das in 40%iger wäßriger Lösung unter dem Namen Formalin als Desinfektionsmittel in den Handel kommt und außerdem in der Industrie der Farbstoffe, Heilstoffe und chemischen Präparate unentbehrlich ist. —

Außer durch trockene Destillation wird Holz chemisch in der Weise verarbeitet, daß man die in ihm enthaltene Zellulose von den übrigen Bestandteilen abtrennt. Diese bedeutsame Industrie ist mit der Industrie des Papieres verknüpft.

Die Technik des Schreibens begann mit steinernen Inschriften. Es folgten Pergament (tierische Haut) und der ägyptische Papyros, bei dem das zellulosehaltige Mark der Papyrosstaude in Streifen geschnitten, und diese dann aneinander geleimt wurden. Auf derartigen Bogen schrieb man bis ins Mittelalter hinein. In byzantinischer und arabischer Zeit begann die Verwendung von **Papier**, welches angeblich im ersten vorchristlichen Jahrhundert in China erfunden wurde und welches dadurch entsteht, daß in Wasser zerfaserte Baumwoll-, Leinen- oder Hanflumpen einen Brei bilden und sich beim Trocknen zu einem Filz vereinigen. Zum Zerkleinern der Lumpen benutzte man anfangs Stampfwerke, dann Handmühlen und schließlich die 1670 in den Niederlanden erfundenen, heute noch gebräuchlichen „Holländer". In diesen Apparaten treibt eine mit Messern besetzte „Mahlwalze" die Lumpen („Halbzeug") gegen eine Wandung, wodurch die Faserbündel bis in die Zellwandungen hinein auf feinste zerteilt werden. Damit die Tinte nicht fließt, wird das Papier „geleimt"; d. h. ursprünglich ließ man auf den Blättern Leimlösungen eintrocknen, seit 1806 ist der teure Leim durch die billigere harzsaure Tonerde ersetzt, die im Holländer aus ihren Komponenten erzeugt wird und die Poren der Fasern verstopft. Der so erhaltene wäßrige Stoffbrei („Ganzzeug") wurde nach dem alten Verfahren in Holzrahmen mit Siebboden durch Schütteln gleichmäßig ausgebreitet und zum Abtropfen gebracht, wobei schon ein zusammenhängender Filz entstand, der durch Absaugen des Restes Wasser und durch Trocknen gefestigt wurde. Alle diese Verrichtungen besorgt die 1799 in Frankreich erfundene Papiermaschine kontinuierlich, so daß an dem einen Ende der Faserbrei auffließt, und am anderen das fertige Papier aufgerollt wird.

Mit dem seit Erfindung der Buchdruckerkunst (1440) ständig steigenden Papierbedarf hatte die Zunahme der Textilgewerbe Schritt gehalten, so daß die Lumpensammler genug Material beschaffen konnten, und man sich auf die mechanische Beschleunigung der Fabrikation durch Holländer und Papiermaschine hatte beschränken können. Das änderte sich, als im 19. Jahrhundert die literarische Produktion, insbesondere durch das Zeitungswesen derartig zunahm, daß die Ausbeute der Lumpensammler den Bedarf nicht mehr deckte. Die Folge war die Heranziehung des Holzes als Rohmaterial in Form des Holzschliffes und des Zellstoffes.

Holzschliff (KELLNER 1846) entsteht aus nicht zu harzreichem entrindeten Holz, vorzugsweise dem der Fichte durch maschinelles Schleifen, indem das Holz durch Wasserdruck an einen rotierenden Sandstein gepreßt wird. Der abfließende Faserbrei wird gebleicht und für sich oder in Mischung mit Zellulose zu Papier verarbeitet. Das Verfahren ist typisch für einen Teil unserer industriellen Entwicklung: Beschaffung billiger Massen auf Kosten der Qualität, denn das Holz besteht nur etwa zur Hälfte aus Zellulose (s. o.), und nur diese ist dauerhaft. Die übrigen Bestandteile, insbesondere das Lignin, werden von Licht und Luft gebräunt und zermürbt. Daher das Zerfallen alter Zeitungen und vieler Bücher. Das wäre kein Schade, wenn nur das viele Minderwertige verginge, was seit GUTENBERGS Zeit verbreitet wird. Es gibt aber auch Bücher und Dokumente, die wert sind, erhalten zu bleiben, und um auch hierfür die notwendigen Papiermengen zu schaffen, wird das Holz von den minderwertigen Anteilen befreit und auf **Zellstoff** verarbeitet (H. MITSCHERLICH, 1878). Zellstoff ist Zellulose, die nur noch wenig Lignin enthält, und wird bereitet durch Verkochen von Fichtenholz, zum Teil auch Laubholz mit Lösungen von saurem schwefligsaurem Kalzium (Kalziumbisulfit) in geschlossenen Gefäßen bei 120—135°. Das Lignin und die anderen Inkrusten des Holzes lösen sich, und der Zellstoff bleibt zurück. Ein kleiner Teil der Zellulose wird zu Zucker abgebaut. Daher die Gewinnbarkeit von „Sulfitsprit“ aus den Ablaugen durch Vergärung mit Hefe.

Zellstoff wird ebenso wie Baumwolle auf Nitrozellulose verarbeitet, die je nach dem Nitrierungsgrad das Kollodium des Apothekers oder künstliche Seide oder Schießbaumwolle gibt. Nitrozellulose mit Kampfer zu einer gleichmäßigen Masse vereinigt ist das zu Kämmen usw. formbare **Zelluloid.** —

Gefällte Bäume bilden den Rohstoff für die bisher geschilderte Veredlung des Holzes. Lebende Bäume geben je nach ihrer Art Gerbstoffe, Heilstoffe, Harze, Kautschuk oder Kampfer.

Die schon erwähnten **Gerbstoffe** (s. S. 54) finden sich im Holz (argentinisches Quebrachoholz); in der Rinde (afrikanische Mangrovenrinde, australische Mimosenrinde, Eichen- und Fichtenrinde); in Blättern (Sumach der Mittelmeerländer); in Früchten und Schoten (ostindische Myrabolanen, westindische Dividivi); in den durch Wespenstich auf Eichenblättern erzeugten tanninhaltigen chinesischen Galläpfeln. Leider enthalten unsere einheimischen Eichen- und Fichtenrinden im Durchschnitt nur etwa 11 % Gerbstoff, während sich in den ausländischen Produkten 20—60 % befinden. Daher die drückende Abhängigkeit unserer Lederindustrie nicht nur von auswärtigen Häuten und Fellen, sondern auch von ausländischen Gerbstoffen. —

Die Rinde eines ursprünglich südamerikanischen Baumes enthält ein Heilmittel gegen Malaria; im Jahre 1639 erkrankte in Lima die Gräfin DEL CHINCHON, die Frau des spanischen Vizekönigs. Sie genas, als sie auf den Rat der Eingeborenen die Abkochung der Rinde trank, und sie führte das Heilmittel in Spanien ein, von wo es als eine Kostbarkeit in dem übrigen, damals von Fieber durchseuchten Europa bekannt wurde. Die Rinde wurde zu Ehren der Gräfin Chinarinde genannt, was also nichts mit China zu tun hat. In der Chinarinde fanden 1817 französische Chemiker das **Chinin.** Als erster stellte FRIEDRICH JOBST, Stuttgart, das Chinin

fabrikmäßig dar (1828). Die Rinde wird mit Kalk vermahlen, und das dadurch chemisch gelockerte Chinin extrahiert man mit Mineralöl. Franzosen Holländer, Engländer bauten die Cinchona — so nannte LINNÉ den Baum mit Verstümmelung des Namens Chinchon — in ihren Kolonien an.

Das Chinin hat die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ und gehört zu der Gruppe der Alkaloide oder „Pflanzenbasen". Im Opium, dem Saft kleinasiatischen Mohnes fand 1805 der Apotheker SERTÜRNER in Einbeck das Morphin, $C_{17}H_{19}NO_2$; er schuf damit die Arbeitsmethode, durch welche es möglich wurde, zunächst das Chinin, dann die übrigen Alkaloide (Nikotin, Kokain, Strychnin, Atropin usw.) aus den Pflanzenstoffen zu isolieren. Das Nikotin wurde nach JEAN NICOT benannt, der 1560 französischer Gesandter in Lissabon war und sich Tabaksamen aus Amerika kommen ließ. Kokain findet sich in den Blättern eines südamerikanischen baumartigen Strauches. Die Eingeborenen kauten schon zur Zeit der spanischen Eroberer die Blätter zusammen mit Kalk und wurden dadurch unempfindlich gegen Strapazen. 1860 isolierte NIEMANN, der Assistent von Prof. WÖHLER, Göttingen, das Kokain, $C_{17}H_{21}O_4N$,. Die physiologische Prüfung ergab, daß es innerlich genommen ein gefährliches Reizmittel ist. Erst 1884 fand der Wiener Augenarzt KOLLER die lokalanästhesierende Wirkung des Kokains beim empfindlichsten Körperteil, dem Auge. Seit dieser Zeit wurde Kokain Handelsprodukt.

Die Alkaloide sind kompliziert gebaute Verbindungen, in deren Molekül die Kohlenstoff- und Stickstoffatome ringförmig verbunden sind. Die Aufklärung der Konstitution ist bei Chinin und Kokain vollkommen geglückt, bei Morphin teilweise. Die Fabriksynthese erstrebt die Ersetzung der Naturstoffe durch synthetisch bereitete, indessen sind die Schwierigkeiten hier viel größer als in der Farbstoffreihe. —

Von anderer Art als die Alkaloide sind die **Harze** und **Balsame,** die gewissen Bäumen beim Anritzen entquellen. Zu nennen sind vor allem: Gummi arabicum von einer Akazienart des oberen Niltales; ostindisches Dammarharz (für Lackfabrikation); südamerikanischer Perubalsam und Tolubalsam (pharmazeutisch verwendet); das nordamerikanische und südfranzösische Terpentin, die Auflösung eines Harzes (Kolophonium) in Terpentinöl. Chemisch verwandt mit Terpentinöl ist der **Kampfer,** der aus dem Holz des japanischen Kampferbaumes durch Destillation mit Wasserdampf ausgetrieben wird und in dieselbe Klasse gehört wie die **ätherischen Öle,** d. h. die mit Wasserdampf überdestillierbaren kostbaren Duftstoffe der Blumen. Das Wort ätherisch deutet auf die Flüchtigkeit hin. Die ätherischen Öle bestehen ebenso wie Kampfer und Terpentinöl aus Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Ringsystemen und sind die Rohstoffe der Riechstoffindustrie. Dieser Industriezweig war ursprünglich hauptsächlich französisch. Die chemische Forschung (Prof. WALLACH, Göttingen) hat gezeigt, daß die Blütenöle Gemische von Wertvollem und technisch Wertlosem sind, und daß durch Abtrennen des letzteren die Natur übertroffen werden kann. Auf Grund dieser Befunde ist seit etwa den 1880er Jahren eine große deutsche Riechstoffindustrie entstanden, welche teilweise einheimische, hauptsächlich aber ausländische Rohstoffe veredelt und den Parfumeuren des In- und Auslandes liefert. —

Eine der wichtigsten Waren des Welthandels ist der **Kautschuk.** Man gewinnt ihn durch Anritzen tropischer Bäume, die je nach dem Gewinnungslande verschiedener Art sind. Der entquillende Saft wird über dem Feuer oder auch durch Stehenlassen zum Gerinnen gebracht. Das so gewonnene Produkt nannten die Indianer zu Kolumbus Zeiten Cahuchu. Sie verfertigten daraus Spielbälle. Die erste technische Benutzung brachte PRIESTLEYs Erfindung des Radiergummis (1770). Ein nach heutigen Begriffen brauchbarer, fester und elastischer Kautschuk entstand erst 1839 durch GOODYEARS Erfindung der „Vulkanisation", d. h. des Durchknetens und Erwärmens des Rohkautschuks mit bis zu 15 % Schwefel. Nimmt man wesentlich mehr, so entsteht Hartgummi (Ebonit). Dem Kautschuk ähnlich sind Guttapercha (Java) und Balata (Mittel- und Südamerika usw.). W. v. SIEMENs erkannte 1847 die besondere Eignung der Guttapercha zur Isolierung elektrischer Leitungen. Balata wird wie Guttapercha und außerdem zur Herstellung von Treibriemen verwendet.

Die Weltkautschukproduktion betrug 108440 t (1913) und ist durch den Automobilbedarf auf 394000 t (1923) gestiegen. Die Automobile beanspruchen etwa $^3/_4$ der Erzeugung. Bis zum Jahre 1912 kam der beste Kautschuk aus brasilianischen Wäldern („Wildkautschuk"). Seit jener Zeit hat der „Plantagenkautschuk" in britischen und holländischen Kolonien derartig zugenommen, daß die Erzeugung (1923) betrug: brasilianischer Wildkautschuk 21500 t, Plantagenkautschuk aus Malakka 175000, aus niederländisch Indien 133000[1]).

Die Synthese des Kautschuks (F. HOFMANN, C. HARRIES, 1910) gelang nach Aufklärung der Konstitution und geht vom Kalziumkarbid aus. Auf dem Wege über Azetylen, Azetaldehyd, Essigsäure, Azeton (vgl. S. 75) gelangt man zu einem flüssigen Kohlenwasserstoff der Formel C_5H_8, der sich bei monatelangem Stehen in Kautschuk $(C_{10}H_{16})_x$, verwandelt. Die große Geistes- und Kapitalkraft, welche an die Synthese verwandt wurde, lohnte sich während des Krieges, hat aber einstweilen keinen dauernden Gewinn gebracht, da infolge des Plantagenbaues der Preis des natürlichen Kautschuks von 12 Mk. pro kg (1906) auf 1,25 M. (1923) gesunken ist.

[1]) Wirtschaft u. Statistik. Bd. 4, S. 390. 1924.

Sachverzeichnis.

Die Entwicklung der chemischen Technik bis zu den Anfängen der Großindustrie. Ein technologisch-historischer Versuch von Prof. Dr. phil. **Gustav Fester,** Frankfurt a. M. (233 S) 1923.
7.50 Goldmark; gebunden 9 Goldmark

Fünf Vorträge aus den Jahren 1920—1923. Über die Darstellung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff. Die Chemie im Kriege. Das Zeitalter der Chemie. Neue Arbeitsweisen. Zur Geschichte des Gaskrieges. Von **Fritz Haber.** (94 S.) 1924. 2.70 Goldmark

---

Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie. An Hand der Deutschen Reichs-Patente dargestellt. Mit Fachgenossen bearbeitet und herausgegeben von Ing. **Adolf Bräuer** und Dr.-Ing. **J. D'Ans.** Erster Band (1877—1917). In drei Teilen.

I. Teil (1192 S.) 1921. 69 Goldmark

II. Teil (1447 S.) 1922. 75 Goldmark

III. Teil (1289 S.) 1923. 100 Goldmark

Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner herausgegeben von Ing.-Chem. Dr. **Ernst Berl,** Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 4 Bänden.

Erster Band: Mit 291 in den Text gedruckten Figuren und einem Bildnis. (1132 S.) 1921 Gebunden 36 Goldmark

Zweiter Band: Mit 313 in den Text gedruckten Figuren. (1456 S.) 1922. Gebunden 48 Goldmark

Dritter Band: Mit 235 in den Text gedruckten Figuren und 23 Tafeln als Anhang. (1393 S.) 1923. Gebunden 44 Goldmark

Vierter Band: Mit 125 in den Text gedruckten Figuren. (1164 S.) 1924. Gebunden 40 Goldmark

---

Lunge-Berl, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. Herausgegeben von Professor Dr. **E. Berl,** Darmstadt. Sechste, umgearbeitete Auflage. Mit 16 Textfiguren und 1 Gasreduktionstafel. (350 S) 1921.
Gebunden 9.60 Goldmark

Betriebsverrechnung in der chemischen Großindustrie. Von Dr. rer. pol. **Albert Hempelmann,** D. H. H. C. (113 S.) 1922.
4.80 Goldmark; gebunden 5.80 Goldmark

Kritik der öffentlichen Meinung. Von **Ferdinand Tönnies.** (596 S.) 1922. 12 Goldmark; gebunden 15 Goldmark

---

Der Aufbau der Eisen- und eisenverarbeitenden Industrie-Konzerne Deutschlands. Ursachen, Formen und Wirkungen des Zusammenschlusses unter besonderer Berücksichtigung der Maschinen-Industrie. Von Dr.-Ing. **Arnold Troß.** (229 S.) 1923. 8 Goldmark

---

Zur Reform der Industriekartelle. Kritische Studien. Von Dr. **S. Tschierschky.** (102 S.) 1921. 2.50 Goldmark

---

Erträgnisse deutscher Aktiengesellschaften vor und nach dem Kriege. Mit Überblick über die neueste Entwicklung. Von Privatdozent Dr. jur. et phil. Frbr. **Otto von Mering,** Berlin. (154 S.) 1923. 5 Goldmark

---

Finanzen, Defizit und Notenpresse 1914—1922. Reich, Preußen, Bayern, Sachsen, Württemberg. Von Dr. **A. Jessen.** Mit einem Vorwort vom Preuß. Staats- und Finanzminister a. D. Saemisch. (72 S.) 1923. 4 Goldmark

---

Die deutsche Finanzwirrnis. Tatsachen und Auswege. Von Dr. **Arnd Jessen.** Mit 7 Tabellen. (78 S.) 1924. 2.40 Goldmark

---

Die Kohlenwirtschaft Rußlands in und nach dem Kriege. Von Dr. **Waldemar Henrici.** Mit 2 Übersichtskarten. (58 S.) 1924. 3.60 Goldmark

---

Die privatrechtliche Stellung der Elektrizität und der Elektrizitätslieferungsvertrag. Von Dr. jur. **Ludwig Nießen.** (73 S.) 1925. 3.60 Goldmark

---

Das Energiewirtschaftsproblem in Bayern. Eine technisch wirtschaftlich-statistische Studie. Von Dr.-Ing. **Otto Streck,** Diplom-Ingenieur. Mit 23 Textabbildungen. (116 S.) 1923. 3.60 Goldmark; gebunden 4.40 Goldmark

Wirtschaftswissenschaftliche Leitfäden.

Erster Band: **Angebot und Nachfrage.** Von **Hubert D. Henderson,** M. A., Dozent für Volkswirtschaftslehre an der Universität Cambridge. Deutsch herausgegeben von Dr. **Melchior Palyi,** Privatdozent an der Handelshochschule Berlin. Mit einem Vorwort von J. M. Keynes. Mit 2 Abbildungen. (162 S.) 1924. 3.90 Goldmark

Zweiter Band: **Das Geld.** Von **D. H. Robertson,** M. A., Dozent am Trinity College, Cambridge. Deutsch herausgegeben von Dr. **Melchior Palyi,** Privatdozent an der Handelshochschule Berlin. (156 S.) 1924. 3.90 Goldmark

Dritter Band. **Produktion.** Von **D. H. Robertson,** M. A., Dozent am Trinity College, Cambridge. Deutsch herausgegeben von Dr. **Melchior Palyi,** Privatdozent an der Handelshochschule Berlin. (153 S.) 1924. 3.90 Goldmark

Vierter Band: **Bevölkerung.** Von **Harald Wright,** M. A., Cambridge. Deutsch herausgegeben von Dr. **Melchior Palyi,** Privatdozent an der Handelshochschule Berlin. Mit einem Vorwort von J. M. Keynes. (158 S.) 1924. 3.90 Goldmark

---

Weltwirtschaft und Wirtschaftspolitik in Einzeldarstellungen.

Die neue Sammlung wirtschafts- und sozialwissenschaftlicher Schriften stellt sich zur Aufgabe, in zwangloser Folge Veröffentlichungen aus der Feder deutscher und ausländischer Autoritäten zu bringen, in denen internationale Probleme zu zusammenfassender Darstellung gelangen. Der Reihe nach sollen die wichtigsten Fragen der Weltwirtschaft, insbesondere soweit sie der wirtschaftspolitischen Beeinflussung zugänglich sind und für Mitteleuropa besondere Bedeutung haben, breitestem Leserkreis zugänglich gemacht werden.

Band I: **Die Deflation** und ihre Praxis in England, den Vereinigten Staaten, Frankreich und der Tschechoslowakei. Von **Charles Rist,** Professor an der Faculté de droit in Paris. Mit 3 Kurven. (134 S.) 1925. 6.60 Goldmark

Das Buch von Rist über Deflation wird in nächster Zeit besondere Aktualität gewinnen dadurch, daß die Reparationsverpflichtungen für Deutschland einen mehr oder weniger harten Druck in der Richtung der Deflationierung der Zahlungsmittelmenge bedeuten werden. Unter diesen Umständen ist es von größtem Interesse, die Methoden der Deflationspolitik und die damit erzielten Wirkungen näher kennen zu lernen.

Neben der Frage der Währungs-Sanierung, der sich das Buch von Rist widmet, sind für die nächste Zeit Schriften über die folgenden Erscheinungen der weltwirtschaftlichen Entwicklung der Nachkriegszeit in Aussicht genommen: Internationale Bevölkerungsfragen; Internationale Kapitalwanderungen; Entwicklungstendenzen der Handelspolitik; Die neue Kolonialpolitik; Internationale Verkehrsprobleme; Die Organisationstendenzen der Industrie (Kartelle und Trusts) usw.

Einführung.

Die Enzyklopädie der Rechts- und Staatswissenschaft ist in erster Linie der studierenden Jugend gewidmet. In knappster Form will sie den an den Universitäten vorgetragenen Lehrstoff vorführen, eine Übersicht bieten und zum Arbeiten anleiten. Aber sie will dem Studierenden auch zeigen, daß er eine Kunst und kein Handwerk erlernt; das „Lernen" hier heißt: die ganze Person einsetzen, nachdenken und an Hand der überall angeführten Hilfsmittel weiterdenken, was andere gedacht haben. Vielleicht ist die Enzyklopädie aber auch dem Fertigen willkommen, der aus der Arbeit des Tages heraus einmal wieder das Ganze, wie es heute sich darstellt, überschauen möchte; vielleicht auch dem Nichtfachmann, den Neigung oder Beruf an Fragen der Rechts- oder Staatswissenschaften heranführen. Beides wenigstens ist unser Wunsch. Die Vorarbeiten zu dem Unternehmen, das zunächst als Fortführung von Birkmeyers Enzyklopädie geplant war, waren bereits im Sommer 1914 abgeschlossen. Der Krieg gebot einen Aufschub und seine Folgen stellten das Zustandekommen zeitweilig überhaupt in Frage. Dem Mut der Verlagsbuchhandlung ist es zu danken, daß der Abschluß gelungen ist. Freilich, vieles hat sich auch für uns geändert. So fehlt der Name dessen, der 1914 mit an die Spitze getreten war und bis zu seinem Tode das Unternehmen betreut hat: der Name von Franz von Liszt. Möge es den Herausgebern gelungen sein, das Werk in seinem Geiste fortzuführen!

Die Herausgeber.

Eine Übersicht sämtlicher Bände siehe 3. und 4. Umschlagseite

VERZEICHNIS DER IN DER ENZYKLOPADIE ERSCHEINENDEN BEITRAGE

I. Rechtsphilosophie

1. Rechtsphilosophie . . . . Prof. Dr. Max Ernst Mayer†, Frankfurt a. M.

II. Rechtsgeschichte

2. Römische Rechtsgeschichte und System des Römischen Privatrechts . . . . Prof. Dr. Paul Jörs, Wien
3. Römischer Zivilprozeß . . . . Prof. Dr. Leopold Wenger, München
4. Deutsche Rechtsgeschichte . . . . Prof. Dr. A. Zycha, Bonn
5. Grundzüge des deutschen Privatrechts . . Prof. Dr. Hans Planitz, Köln a. Rh.
6. Rechtsentwicklung in Preußen . . . . . Prof. Dr. Eberhard Schmidt, Breslau

III. Zivilrecht und Zivilprozeß

7. Bürgerliches Recht: Allgemeiner Teil . . Geh. Justizrat Prof. Dr. Andreas v. Tuhr, Zürich
8. Recht der Schuldverhältnisse . . . . . . Prof. Dr. Heinrich Titze, Berlin
9. Sachenrecht . . . . Prof. Dr. Julius v. Gierke, Halle a. S.
10. Familienrecht . . . . Prof. Dr. Heinrich Mitteis, Köln a. Rh.
11. Erbrecht . . . . Prof. Dr. Julius Binder, Göttingen
12. Handels- und Wechselrecht . . . . . . Geh. Hofrat Prof. Dr. Karl Heinsheimer, Heidelberg
13. Privatversicherungsrecht . . . . Geh. Hofrat und Geh. Justizrat Prof. Dr. Victor Ehrenberg, Göttingen
14. Urheber- und Erfinderrecht . . . . . . Geh. Hofrat Prof. Dr. Philipp Allfeld, Erlangen
15. Internationales Privatrecht . . . . Prof. Dr. Karl Neumeyer, München
16. Einwirkungen des Friedensvertrages auf die Privatrechtsverhältnisse . . . . Prof. Dr. Josef Partsch, Berlin
17. Zivilprozeßrecht . . . . Geh. Hofrat Prof. Dr. Ernst Jaeger, Leipzig
18. Konkursrecht . . . . „ „ „ „
19. Freiwillige Gerichtsbarkeit . . . . Prof. Dr. Friedrich Lent, Erlangen

IV. Strafrecht und Strafprozeß

20. Strafrecht . . . . Prof. Dr. Eduard Kohlrausch, Berlin
21. Strafprozeßrecht . . . . Geh. Hofrat Prof. Dr. Karl v. Lilienthal, Heidelberg
22. Kriminalpolitik . . . . Prof. Dr. Ernst Rosenfeld, Münster i. Westf.